ZEITSCHRIFT
FÜR
PHYSIKALISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON

WILH. OSTWALD UND J. H. VAN 'T HOFF

HERAUSGEGEBEN VON

M. BODENSTEIN · K. F. BONHOEFFER · G. JOOS · K. L. WOLF

ABTEILUNG A:
CHEMISCHE THERMODYNAMIK · KINETIK
ELEKTROCHEMIE · EIGENSCHAFTSLEHRE



183. BAND HEFT 3 DEZEMBER 1938

AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT M. B. H., LEIPZIG

Der Bezugspreis beträgt pro Band RM. 26.80

Printed in Germany

Inhalt.

Bücherschau.

Bei der Schriftleitung eingegangene Arbeiten:

Georg-Maria Schwab, Kinetische Betrachtung des elektrolytischen Dissoziationsgleichgewichts. (Eingegangen am 5. 11. 38.)

A. Klemenc, H. Kalisch und *H. Millerat*, Glimmlichtelektrolyse. X. Die Verwendung des Wechselstromes. (Mit 5 Figuren im Text.) (Eingegangen am 22. 11. 38.)

Über die quantitative Erfassung von unregelmäßigen Gitterstörungen und Beimengungen von amorphem Material bei aktiven Stoffen.

Von

R. Fricke und E. Gwinner.

34. Mitteilung von R. Fricke und Mitarbeitern über aktive Stoffe[1]).

(Eingegangen am 1. 11. 38.)

I. Es wird gezeigt, daß die Berechnung der mittleren Absolutgröße von unregelmäßigen Gitterstörungen aus dem Gang der integralen Intensitäten von Debye-Scherrer-Aufnahmen mit zunehmendem Ablenkungswinkel prinzipiell für alle Gitterarten mit beliebig vielen Atomsorten sehr einfach durchführbar ist, wenn 1. die stets leicht herstellbare Vergleichsaufnahme eines praktisch ungestörten Gitters mit gleicher Stäbchenabsorption vorliegt, 2. die Primärteilchengröße aller Präparate so gering (< 10000 Å) ist, daß Primär- und Sekundärextinktion keine Rolle spielen, 3. die Annahme gemacht wird, daß die mittlere Störamplitude sowohl für alle Atomsorten, als auch in allen Kristallrichtungen dieselbe ist.

II. Sind die verschiedenen Aufnahmen streng vergleichbar hergestellt, so läßt sich nach der Berechnung der mittleren Störamplituden leicht ausrechnen, wieviel röntgenographisch amorphes Material neben dem Material mit unregelmäßigen Gitterstörungen eventuell noch vorhanden ist.

III. Die Berechnungen werden auf frühere Resultate an aktivem Zinkoxyd und aktivem α-*Fe* III-Oxyd angewandt. In ersterem Falle lag neben dem Material mit Gitterstörungen offenbar noch röntgenographisch amorphes vor, in letzterem Falle dagegen nicht.

IV. Für nicht kubische Gitter ist eine Unabhängigkeit der mittleren Störamplitude (und auch der Amplituden der Wärmeschwingungen) von der Kristallrichtung sehr unwahrscheinlich. Hier liefert also die geschilderte Berechnungsmethode nur mittlere Maßzahlen. Exaktere Berechnungen sind aber nach ohne weiteres durchführbaren Bestimmungen der Richtungsabhängigkeit der Gitterstörungen durchaus möglich.

V. Es werden einige Hinweise bezüglich des Zusammenhanges zwischen Störungsgrad und Wärmeinhalt gegeben.

1. In einer ganzen Reihe von Arbeiten konnten Fricke und Mitarbeiter seit 1933 zeigen, daß bei vielen durch Umsetzung oder chemische Veränderung fester Körper bei tieferen Temperaturen gewonnenen aktiven Stoffen, d. h. also bei Stoffen mit gegenüber dem Normalzustand erhöhtem Wärmeinhalt die Erklärung des aktiven

[1]) 33. Mitteilung (Zusammenf. Vortrag von R. Fricke): Z. angew. Ch. **51** (1938) im Druck.

Zustandes teilweise oder ganz in unregelmäßigen Gitterstörungen zu suchen ist, die sich auf DEBYE-SCHERRER-Aufnahmen durch einen verstärkten Abfall der integralen Interferenzintensitäten mit zunehmendem Ablenkungswinkel äußern[1]). Ein solcher Einfluß von Gitterstörungen auf die Interferenzintensitäten ist dann zu erwarten, wenn die Atome statistisch regellos so aus ihren Normallagen verrückt sind, daß im Mittel die Lage der betreffenden Netzebenen noch erhalten bleibt. In diesem Falle lassen sich die Störungen als eine Art von „eingefrorenen Wärmeschwingungen“ ansehen, auf welche sich die DEBYE-WALLERsche Temperaturfunktion der Intensität von Röntgeninterferenzen[2]) anwenden läßt[3]).

Die ersten quantitativen Auswertungen der genannten Intensitätseffekte auf die mittlere Verlagerung der Atome im Gitter nahmen BRINDLEY und SPIERS an durch Feilen, sowie durch Einlagerung von Fremdatomen gestörten Metallgittern vor[4]). Sie benutzten dazu Messungen von Absolutintensitäten und behandelten die Störungen nach der DEBYE-WALLERschen Theorie.

Bald darauf zeigte R. BRILL am Beispiel von Carbonyleisen und gefeiltem Eisen, wie man an Hand des Ganges der Intensitäten auf einfachen DEBYE-SCHERRER-Aufnahmen quantitative Bestimmungen von Gitterstörungen ausführen kann[5]). Das Verfahren wurde anschließend von FRICKE, LOHRMANN und WOLF auf durch Reduktion von Eisen III-Oxyd hergestelltes pyrophores Eisen übertragen. Diese Autoren berechneten weiter aus den Gitterstörungen unter bestimmten Voraussetzungen, auf die wir weiter unten zurückkommen werden, die theoretisch durch die Störungen bedingten Erhöhungen des

---

[1]) Literatur in der 33. Mitteilung. Die ersten Beobachtungen in dieser Richtung machten J. HENGSTENBERG und H. MARK (Z. Physik **61** (1930) 465) an plastisch bearbeitetem Kaliumchlorid und an durch Einlagerung von *Cu*-Atomen gestörten *Al*-Gittern. [2]) Vgl. z. B. H. OTT im Handbuch der Experimentalphysik. Leipzig: Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H. Bd. VII, 2. S. 55ff. [3]) Genau betrachtet handelt es sich dann also nicht um eine statistisch regellose Verschiebung der Atome aus ihren Ruhelagen, sondern um eine aus einer Überlagerung sehr vieler Perioden verschiedenster Länge bestehende Störung, weil die Verrücknng eines Atomes aus seiner Ruhelage die Lage der Nachbaratome beeinflussen muß. Auf topochemischem Wege erhaltene sehr stark gestörte Gitter dürften aber andererseits besonders viele statistisch regellos verteilte Leerstellen (WAGNER-SCHOTTKY) enthalten, wodurch wieder ein ganz unregelmäßiger Charakter der Störung bedingt wird. [4]) G. W. BRINDLEY und F. W. SPIERS, Philos. Mag. (7) **20** (1935) 882, 893. [5]) R. BRILL, Z. Physik **105** (1937) 378.

Wärmeinhaltes und verglichen sie mit den von ihnen direkt calorimetrisch gemessenen. Sie fanden dabei größenordnungsmäßige Übereinstimmung[1]).

In den drei genannten Arbeiten wurden quantitative Auswertungen der Intensitätsverhältnisse nur für einatomige Gitter durchgeführt. Doch gibt R. Brill in seiner Arbeit[2]) auch schon den Berechnungsweg für zweiatomige Gitter vom Kochsalztyp an, wobei allerdings die Voraussetzung gemacht werden muß, daß beide Atomarten die gleiche mittlere Verschiebung aus ihren Normallagen aufweisen.

Wir möchten im folgenden zunächst zeigen, daß sich unter der Voraussetzung gleicher mittlerer Störung für alle Atomarten prinzipiell bei allen Gitterarten mit beliebig vielen Atomsorten eine quantitative Auswertung der Intensitätsverhältnisse von Debye-Scherrer-Aufnahmen durchführen läßt, und zwar besonders einfach dann, wenn man, was auch aus anderen Gründen stets rätlich ist, die Intensitätsverhältnisse eines praktisch ungestörten Gitters als Grundlage der Berechnung heranzieht. Die Annahme einer gleichen mittleren Störungsamplitude für alle Atomarten eines Gitters erscheint nicht sehr gezwungen, wenn man bedenkt, daß die Verlagerung eines Atomes zwangsläufig auch die Lage der Nachbaratome beeinflußt. Die bei den Berechnungen ebenfalls vorauszusetzende Richtungsunabhängigkeit des Störungsgrades dagegen ist für nichtkubische Gitter unwahrscheinlich, worauf wir unten noch zurückkommen werden.

Darüber hinaus möchten wir die Frage der Bestimmung einer eventuell im Präparat vorhandenen Beimengung von röntgenographisch amorphem Material neben gestörtem Gitter behandeln, wofür der eine von uns schon prinzipielle Wege angegeben hat[3]).

Und schließlich möchten wir noch kurz eingehen auf die Berechnung der durch die unregelmäßigen Gitterstörungen bedingten Erhöhungen der Wärmeinhalte.

2. Für die Intensität einer hkl-Interferenz der Debye-Scherrer-Aufnahme eines beliebigen Gitters mit beliebig vielen Atomen gilt

---

[1]) R. Fricke, O. Lohrmann und W. Wolf, Z. physik. Chem. **37** (1937) 60 und **39** (1938) 476. [2]) R. Brill, Z. Physik **105** (1937) 378. [3]) R. Fricke, Z. Elektrochem. **44** (1938) 295. In allerneuster Zeit schneiden auch R. Brill und M. Renninger (Erg. techn. Röntgenkde **6** (1938) 164) diese Frage an.

unter der Voraussetzung einer Teilchengröße <10000 Å, also bei Wegfall des Einflusses der Primär- und Sekundärextinktion[1]):

$$J_{hkl} = K p A \frac{1 + \cos^2 2\vartheta}{2 \sin^2 \vartheta \cdot \cos \vartheta} \left| \sum_i S_i F_i \cdot e^{-M_i} \right|^2. \qquad (1)$$

Hierin bedeutet: J die Intensität, K eine für den ganzen Film konstante, von den Belichtungsbedingungen, der Behandlung des Films usw. abhängige Größe, p die Flächenhäufigkeitszahl, A den von der Art des Präparates, von seiner Schüttdichte, vom Stäbchenradius und vom Glanzwinkel abhängigen Absorptionsfaktor, ϑ den betreffenden Glanzwinkel, S die Strukturamplitude, F den Atomformfaktor. Die i sind die verschiedenen in dem Gitter vorkommenden Atomarten. M_i ist gleich $B_i \cdot \sin^2 \vartheta / \lambda^2$, worin λ die Wellenlänge der benutzten Röntgenstrahlung und

$$B_i = 8 \pi^2 \overline{u^2_{x_i}}; \qquad (2)$$

u ist die Amplitude einer Wärmeschwingung, u_x ihre Komponente senkrecht zur reflektierenden Netzebene, $\overline{u^2_x}$ das Mittel der Quadrate dieser Komponenten. Unter der Voraussetzung gleicher mittlerer Wärmeschwingungen in allen Richtungen ist $\bar{u} = \sqrt{3\overline{u^2_x}}$.

Wenn dieses Gitter in einer solchen Weise unregelmäßig gestört ist, daß man die Störungen wie „eingefrorene Wärmeschwingungen" behandeln kann, so tritt bei Annahme einer vollständigen Unabhängigkeit der Störungen von den Wärmeschwingungen[2]) einfach zu den M_i bzw. B_i noch ein zweites Glied, welches diese Störungen berücksichtigt[2]). Bezeichnen wir die den Wärmeschwingungen zuzuordnenden Werte mit M'_i, B'_i, u'_{x_i} und die den Gitterstörungen zuzuordnenden mit M''_i, B''_i, u''_{x_i} und nehmen wir weiter an, daß die mittlere Störung für alle Atomarten dieselbe ist, so daß also die verschiedenen M''_i usw. dieselben sind und einfach M'', B'' usw. geschrieben werden können, so erhält Gleichung (1) die Form:

---

[1]) Vgl. R. Brill und M. Renninger, loc. cit. (Fig. 1). Voraussetzung eines Wegfalles des Einflusses der Primär- und Sekundärextinktion schon von diesem Größengebiet an abwärts ist eine „Verwackelung" der Primärteilchen gegeneinander in der Größenordnung von Graden, wie sie bei den meisten Pulverpräparaten ohne weiteres angenommen werden kann. Bei Teilchengrößen < 10000 Å sind die Debye-Scherrer-Linien auch nach Aufnahmen mit ungedrehten Präparatenstäbchen vollkommen glatt. [2]) Diese Annahme kann natürlich nur näherungsweise richtig sein. Vgl. R. Fricke, O. Lohrmann und W. Wolf, loc. cit.

$$J_{hkl} = K p A \frac{1 + \cos^2 2\vartheta}{2 \sin^2 \vartheta \cdot \cos \vartheta} \left| \sum_i S_i F_i \cdot e^{-M_i'} \right|^2 e^{-2M''};$$

bzw.
$$J_{hkl} = K p A \frac{1 + \cos^2 2\vartheta}{2 \sin^2 \vartheta \cdot \cos \vartheta} \left| \sum_i S_i F_i \cdot e^{-M_i'} \right|^2 e^{-2B'' \sin^2 \vartheta / \lambda^2}. \quad (3)$$

Bildet man nach Gleichung (3) den Quotienten $Q_{J\,\text{gest.}}$ der Intensitäten zweier Interferenzen derselben Aufnahme des gestörten Gitters, so fällt K heraus, und es läßt sich als einzige verbleibende Unbekannte B'' (und daraus nach Gleichung (2) $\overline{u_x''}$) berechnen, wie das bei Brill, sowie Fricke, Lohrmann und Wolf schon geschehen ist[1]).

Verfügt man über eine (ebenfalls geeignet belichtete und entwickelte[2])) Debye-Scherrer-Aufnahme eines genügend feinteiligen (vgl. oben) ungestörten Präparates[3]) des gleichen Stoffes, so gilt für diese Gleichung (1) (ungestörtes Gitter mit $B'' = 0$).

Bestimmt man nun hier den Quotienten $Q_{J\,\text{ungest.}}$ der Intensitäten der beiden gleichen Interferenzen wie soeben beim gestörten Gitter und bildet das Verhältnis der beiden Q_J-Werte, so entfallen bei gleicher Absorption A in beiden Präparatenstäbchen alle Größen von Gleichung (3) bis auf die letzte e-Funktion. Man erhält:

$$\frac{Q_{J\,\text{gest.}}}{Q_{J\,\text{ungest.}}} = e^{2B''/\lambda^2 (\sin^2 \vartheta_2 - \sin^2 \vartheta_1)};$$

bzw.
$$\ln \frac{Q_{J\,\text{gest.}}}{Q_{J\,\text{ungest.}}} = B'' \frac{2(\sin^2 \vartheta_2 - \sin^2 \vartheta_1)}{\lambda^2}; \quad (4)$$

bzw. bei Berücksichtigung von Gleichung (2)[4]):

$$\overline{u_x''^2} = \ln \frac{Q_{J\,\text{gest.}}}{Q_{J\,\text{ungest.}}} \cdot \frac{\lambda^2}{16\pi^2 (\sin^2 \vartheta_2 - \sin^2 \vartheta_1)}. \quad (5)$$

Gleiche Absorption A in beiden Präparatenstäbchen läßt sich z. B. bei Verwendung geeigneter Kapillaren[5]) durch geeignetes Zumischen von Korkmehl[6]) erreichen[7]), andererseits auch durch Auf-

---

[1]) R. Brill, loc. cit. R. Fricke, O. Lohrmann und W. Wolf, loc. cit.
[2]) R. Fricke, R. Schnabel und K. Beck, Z. Elektrochem. **42** (1936) 881.
[3]) Die Abwesenheit von Störungen läßt sich sowohl in der oben geschilderten Art aus dem Intensitätsverhältnis verschiedener Interferenzen, als auch calorimetrisch ermitteln. (Vgl. hierzu die nachfolgende Arbeit von R. Fricke und F. R. Meyer, sowie die früheren diesbezüglichen Arbeiten von R. Fricke und Mitarbeitern.)
[4]) Dieselbe Berechnungsart findet sich, angewandt auf Gold, schon bei W. Boas, Z. Kristallogr. (A) **96** (1937) 214.
[5]) R. Fricke, O. Lohrmann und W. Wolf, loc. cit.
[6]) R. Glocker, Materialprüfung mit Röntgenstrahlen. 2. Aufl. Berlin: J. Springer 1936. S. 160.
[7]) R. Fricke, E. Gwinner und Ch. Feichtner, Ber. dtsch. chem. Ges. **71** (1938) 1744 und die unten nachfolgende Arbeit von R. Fricke und F. R. Meyer. Es muß hier stets sorgfältig auf gute Durchmischung geachtet werden.

stäuben einer sehr dünnen Präparatschicht auf sehr stark absorbierende Drähte[1]) oder Bleiglasstäbchen[2]) jeweils gleicher Dicke. Wegen der Gefahr einer ungleichmäßigen Bestäubung der verschiedenen Seiten muß aber in letzteren Fällen das Präparat während der Aufnahme gedreht werden, was meist ein Unbrauchbarwerden der Aufnahmen für Teilchengrößenbestimmungen zur Folge hat[1]). Auch schließt letzteres Verfahren im Gegensatz zu ersterem einen Vergleich der Absolutintensitäten (vgl. unten) aus.

Zwar kann auch der Quotient der Intensitäten einer bestimmten Interferenz einmal für das gestörte und das andere Mal für das ungestörte Gitter zu einer bequemen Berechnung von $\overline{u_x''}$ herangezogen werden. Denn es gilt hier (Gleichung (1), (2) und (3)):

$$\frac{J_{hkl\,\text{gest.}}}{J_{hkl\,\text{ungest.}}} = e^{-16\pi^2 \overline{u_x''^2} \sin^2 \vartheta/\lambda^2}. \tag{6}$$

Doch ist für Berechnungen in dieser Art, im Gegensatz zu den Berechnungen nach Gleichung (3), eine Messung der Absolutintensitäten, bzw. die Herstellung von bezüglich der Intensitäten streng vergleichbaren Aufnahmen beider Präparate erforderlich[3]).

3. Wenn man dies aber schon macht[4]), so läßt sich auch nachprüfen, ob dem gestörten kristallinen Material röntgenographisch amorphes beigemengt ist.

Arbeitet man nach Gleichung (6), so kann man dazu z. B. die $J_{hkl\,\text{gest.}}/J_{hkl\,\text{ungest.}}$ für möglichst viele Interferenzen bestimmen und in Abhängigkeit von ϑ oder von $\sin\vartheta$ graphisch darstellen und auf $\vartheta = 0$ extrapolieren. Dort muß nach Gleichung (3) $J_{hkl\,\text{gest.}}/J_{hkl\,\text{ungest.}} = 1$ sein. Ist der Quotient trotz richtiger Aufnahmetechnik und trotz gleicher Absorption und gleicher Präparatmenge pro Längeneinheit in beiden Präparatenstäbchen kleiner als Eins, so kann man daraus auf Beimengung von röntgenographisch amorphem Material schließen[5]).

Wesentlich sicherer und einfacher ist folgender Weg[6]):

---

[1]) R. Fricke und F. R. Meyer, loc. cit. [2]) R. Brill und H. Pelzer, Z. Kristallogr. (A) **74** (1930) 147. [3]) G. W. Brindley und F. W. Spiers, loc. cit. R. Brill und M. Renninger, loc. cit. [4]) Siehe z. B. R. Fricke, R. Schnabel und K. Beck, loc. cit. R. Fricke, E. Gwinner und Ch. Feichtner, loc. cit. R. Fricke und F. R. Meyer, loc. cit und a. a. O. Es kommen dann als Präparatstäbchen auch nur solche mit gleicher Präparatmenge pro Längeneinheit in Frage, also z. B. nicht die obengenannten bestäubten Drähte usw. [5]) R. Fricke, Z. Elektrochem. **44** (1938) 291. R. Brill und M. Renninger, loc. cit. [6]) Vgl. auch R. Fricke, loc. cit.

Man berechnet an Hand der Aufnahme des gestörten Präparates nach Gleichung (5) bzw. (4) aus möglichst vielen Intensitätsquotientenverhältnissen $\overline{u_x''^2}$ bzw. B''. Wenn nun alle Teilchen des Präparates nur aus gestörtem Gitter mit dem mittleren Quadrat der Störamplitude $3\,\overline{u_x''^2}$ bestehen, so muß sich nach Gleichung (3) und (1) durch Multiplikation der Intensität einer Interferenz des gestörten Gitters mit $e^{2B''\sin^2\vartheta/\lambda^2}$ die Intensität der gleichen Interferenz des ungestörten Gitters ergeben. Kommt bei dieser Multiplikation ein kleinerer Wert heraus, als die Intensität beim ungestörten Gitter, so liegt das an einer Beimengung von röntgenographisch amorphem Material, welche dem bei der Rechnung sich ergebenden Intensitätsdefizit einfach proportional ist[1]).

Diese Rechnung läßt sich für alle vermeßbaren Interferenzen einzeln ausführen und erlaubt so eine vielfache Kontrolle der erhaltenen Werte.

Es sei aber dazu gleich hervorgehoben, daß der Begriff röntgenographisch amorph sich mit dem gewöhnlichen Begriff der Amorphie keineswegs deckt. Röntgenographisch amorph sind nicht nur wirklich amorphe Körper, sondern z. B. auch Kriställchen, die nur so wenige Netzebenenabstände dick sind, daß ihre Kristallinterferenzen wegen zu starker Verbreiterung in der Untergrundschwärzung verschwinden[2]). Auch vereinzelte abnorme Netzebenenabstände, wie z. B. die zwischen den beiden obersten Netzebenen eines Kristalles[3]) können dazu führen, daß die betreffenden Netzebenen für bestimmte Interferenzen ausfallen[4]) usw.

4. Weiter sei zu den oben erörterten Berechnungen von unregelmäßigen Gitterstörungen und von Beimengungen amorphen Materials darauf hingewiesen, daß die der Gitterstörungsberechnung zugrunde liegende Annahme gleicher mittlerer Störamplituden in den verschiedenen Richtungen bei nichtkubischen Gittern durchweg nicht vorhanden sein wird. Denn sie ist dort auch für die Wärmeschwingungen nicht vorhanden. WOLLAN und HARVEY konnten kürzlich an Hand von Intensitätsmessungen bei verschiedenen Temperaturen zeigen, daß bei Zimmertemperatur für Zink $\overline{u_x'}$ in Richtung der

---

[1]) R. FRICKE und L. KLENK, Z. Elektrochem. **41** (1935) 617. R. FRICKE, loc. cit. [2]) Siehe hierzu auch E. SCHIEBOLD, Glastechn. Ber. **15** (1937) 231. [3]) Literatur bei TH. SCHOON, Z. Elektrochem. **44** (1938) 498. [4]) R. FRICKE, E. GWINNER und CH. FEICHTNER, loc. cit.

c-Achse ~ 0·15 Å und in den Richtungen senkrecht dazu ~ 0·09 Å beträgt[1]). Dies ist gleichbedeutend damit, daß eine „Aufrauhung" der Basisflächen einen geringeren Energieaufwand erfordert, als eine Aufrauhung der Pyramiden- und erst recht der Prismenflächen. Es wäre merkwürdig, wenn sich diese Tatsache nicht auch in einer Richtungsabhängigkeit der unregelmäßigen Gitterstörungen von bei tieferer Temperatur topochemisch entstandenen aktiven Stoffen mit nichtkubischen Gittern[2]) äußern würde. Bei weiteren Untersuchungen aktiver nichtkubischer Kristalle wird auf solche Richtungsabhängigkeit eventuell vorhandener unregelmäßiger Gitterstörungen zu achten sein, die sich röntgenographisch in der Weise äußern müßte, daß die bei den gestörten Gittern vorhandene Verstärkung des Intensitätsabfalles mit zunehmendem Ablenkungswinkel je nach der Ebenenart verschieden ist, so daß je nach Ebenenart verschiedene Störamplituden resultieren. Eine exakte Berechnung der Mengen von eventuell beigemengtem röntgenographisch amorphem Material (vgl. oben) würde dann auch die Kenntnis dieser verschiedenen Störamplituden zur Voraussetzung haben.

Natürlich können im Prinzip auch bei kubischen Gittern richtungsabhängige unregelmäßige Gitterstörungen auftreten, insbesondere infolge Kaltbearbeitung, aber auch durch topochemische Ursachen bei der Bildung der Stoffe. Doch läßt sich, wie Boas gezeigt hat, im kubischen System die Richtungsabhängigkeit solcher Störungen aus einem Vergleich des Intensitätsabfalles für verschiedene Ebenensorten nicht ermitteln. Die Intensitätsabfälle mit wachsendem ϑ bleiben auch bei bevorzugter Störung in einer bestimmten Richtung für alle Ebenenarten gleich[3]).

5. Trotz des soeben Auseinandergesetzten wollen wir im folgenden die vorhin angegebenen einfachen Rechnungsmethoden auf die Resultate einiger früherer Arbeiten über gestörte hexagonale Gitter anwenden, um zu zeigen, daß man so zu vernünftigen Maßzahlen für die mittleren Störamplituden und für eventuelle Beimengungen von röntgenographisch amorphem Material kommt. Zu einer Bestimmung

---

[1]) E. O. Wollan und G. G. Harvey, Physic. Rev. (2) **51** (1937) 1054. Vgl. auch E. O. Wollan, Physic. Rev. (2) **53** (1938) 203. Bezüglich gerichteter Schwingungen in den extrem anisodimensionalen Kristallen von Alkalisalzen höherer Fettsäuren, vgl. P. A. Thiessen und E. Ehrlich, Z. physik. Chem. (A) **165** (1933) 453, 464. [2]) Vgl. die diesbezüglichen Arbeiten von R. Fricke und Mitarbeitern. [3]) W. Boas, Z. Kristallogr. (A) **96** (1937) 214.

der Richtungsabhängigkeit der unregelmäßigen Störungen genügen die früher gemessenen Intensitäten nicht.

a) FRICKE und ACKERMANN[1]) fanden für aus stabil kristallisiertem Zinkhydroxyd (sogenanntes ε-Zinkhydroxyd[2])) durch Entwässern bei tieferen Temperaturen gewonnene Zinkoxyde bis zu 1·3 kcal pro Mol größere Lösungswärmen, als für ein aus demselben Hydroxyd bei 600° gewonnenes Oxyd. Die beobachteten Erhöhungen der Wärmeinhalte waren um so größer, bei je tieferer Temperatur und je schneller die Entwässerung vor sich ging. Als Grund für die Steigerungen des Wärmeinhaltes ließen sich röntgenographisch im wesentlichen nur unregelmäßige Gitterstörungen (verstärkter Abfall der Intensitäten nach höheren Ablenkungswinkeln hin) nachweisen. Gitterdehnungen oder höhere Teilchengrößenunterschiede wurden nicht beobachtet.

Wertet man die in Tabelle 3 dieser Arbeit angegebenen Intensitäten nach Gleichung (5) unter der Voraussetzung aus, daß das auf 600° erhitzte *ZnO* 1 ungestört war, so erhält man die in Tabelle 1 angegebenen mittleren Komponenten der Störamplituden $\sqrt{\overline{u_x''^2}}$.

Tabelle 1.

Präparat	$\sqrt{\overline{u_x''^2}}$ in Å berechnet aus			Mittel von $\sqrt{\overline{u_x''^2}}$ in Å	Molekulare Lösungswärme in kcal
	100/121	100/123	110/123		
ZnO 1	0·0	0·0	0·0	0·0	22·3
ZnO 2	0·07	0·08	0·09	0·08	22·45
ZnO 5	0·11	0·10	0·12	0·11	23·0
ZnO 6	0·11	0·12	0·13	0·12	23·6

Man ersieht aus der Tabelle, daß die so errechneten Störamplituden mit steigendem Wärmeinhalt der Präparate (letzte Rubrik der Tabelle) zunehmen und daß die Einzelwerte von $\sqrt{\overline{u_x''^2}}$ nur relativ geringe Schwankungen zeigen (Rubrik 2 bis 4). Für *ZnO* 6 ergeben sich z. B. aus anderen Intensitätsverhältnissen noch folgende Störamplituden:

Aus 100/300: 0·12 Å, aus 110/220: 0·10 Å, aus 101/102: 0·15 Å.

---

[1]) R. FRICKE und P. ACKERMANN, Z. anorg. allg. Chem. **214** (1933) 177.

[2]) Bezüglich der verschiedenen Modifikationen und der Nomenclatur der Zinkhydroxyde vgl. FRICKE-HÜTTIG, Hydroxyde und Oxydhydrate. Leipzig: Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H. 1937.

Wertet man weiterhin die Intensitäten der gleichen Tabelle der Arbeit von FRICKE und ACKERMANN in der oben geschilderten Weise unter Zugrundelegung der mittleren Störungsamplituden auf Beimengungen von röntgenographisch amorphem Material aus, so erhält man je nach der verwendeten Interferenz verschiedene Werte, die aber für jede einzelne Interferenz mit zunehmendem Wärmeinhalt des Präparates zunehmen und für die energiereichsten Präparate *ZnO* 5 und 6 den Rückschluß auf Beimengungen von etwa 10 bis 20% röntgenographisch amorphem Material zulassen.

b) Andere Resultate ergeben sich für die früher von FRICKE und ACKERMANN[1]) untersuchten, durch vorsichtige Entwässerung von *α-FeOOH* hergestellten aktiven *α-Fe*III-Oxyde, bei denen besonders starke Gitterstörungen und nur geringe Teilchengrößenunterschiede gefunden wurden. Nimmt man auch hier wieder an, daß das energieärmste Präparat (Oxyd 1, erhitzt auf 600°) praktisch störungsfrei war, so ergeben sich nach Gleichung (5) aus dem Intensitätsverhältnis 113/226 (Tabelle 8 der genannten Arbeit) die in Tabelle 2 angegebenen mittleren Störamplituden.

Tabelle 2. Aktive *α-Fe*-III-Oxyde aus *α-FeOOH*.

Präparat	$\sqrt{\overline{u_x''^2}}$ in Å	Molekulare Lösungswärme in kcal
Oxyd 1	0	49·3
Oxyd 2	0·11	50·7
Oxyd 3	0·18	51·5
Oxyd 4	0·21	54·0

Im Gegensatz zu dem oben behandelten aktiven Zinkoxyd errechnet sich hier aber, daß bei Wegfall der Störamplituden für die Oxyde 2 bis 4 die Intensitäten des ungestörten Gitters Oxyd 1 voll herauskommen würden, so daß eine Beimengung von röntgenographisch amorphem Material hier unwahrscheinlich ist.

Entsprechendes gilt für einige früher von FRICKE und KLENK[2]) untersuchte, aus amorphem *Fe*III-Oxydhydrat hergestellte aktive *α-Fe*III-Oxyde. Hier wurden zwei Reihen von Oxyden bearbeitet. In der einen Reihe wurden die Darstellungen bei verschiedenen Entwässerungstemperaturen in je 1 Stunde vorgenommen, in der anderen stets bei derselben Temperatur (250°), aber mit verschiedenen Ent-

[1]) R. FRICKE und P. ACKERMANN, Z. Elektrochem. **40** (1934) 630.

[2]) R. FRICKE und L. KLENK, Z. Elektrochem. **41** (1935) 617.

wässerungszeiten. Auf Intensitäten auswertbar waren in jeder Reihe nur die beiden energieärmsten Produkte.

Nach Tabelle 6 der genannten Arbeit berechnen sich, wieder unter der Voraussetzung einer Störungsfreiheit des energieärmsten Präparates jeder Reihe, auf Grund von Gleichung (5) die unten in Tabelle 3 wiedergegebenen mittleren Störamplituden.

Tabelle 3. Aktive *α-Fe*-III-Oxyde aus amorphem *Fe*-III-Oxydhydrat.

Präparat	$\sqrt{\overline{u_x''^2}}$ in Å	Molekulare Lösungswärme in kcal
Oxyd 600°	0	47·9
Oxyd 350°	0·14	49·7
Oxyd 15 Stunden	0	51·3
Oxyd 4 Stunden	0·19	55·4

Auch hier ergibt die Rechnung keine Beimengung von röntgenographisch amorphem Material für Oxyd 350° und Oxyd 4 Stunden.

6. Für die Umrechnung der Gitterstörungen auf die dadurch bedingten Erhöhungen des Wärmeinhaltes bedarf es einer Kenntnis des Zusammenhanges dieser beiden Größen. Für einatomige kubische Gitter vermittelt die Debyesche Theorie der spezifischen Wärme fester Körper den Zusammenhang zwischen dem mittleren Quadrat der Schwingungsamplituden der Atome und dem Wärmeinhalt. Für kompliziertere Gitter fehlt bisher eine ähnliche exakte Theorie.

Betrachtet man die unregelmäßigen Gitterstörungen als „eingefrorene Wärmeschwingungen", welche in erster Näherung mit den normalen Wärmeschwingungen energetisch n i c h t gekoppelt sind, so entspricht der für das Zustandekommen dieser Störungen erforderliche Energieaufwand nach Boas[1]) dem potentiellen (halben) Anteil der betreffenden Wärmeschwingungsenergie. Auf dieser Grundlage berechneten Fricke, Lohrmann und Wolf[2]) die durch unregelmäßige Gitterstörungen bewirkte Erhöhung des Wärmeinhaltes von pyrophorem Eisen und verglichen die so erhaltenen Werte mit den direkt calorimetrisch bestimmten. Die Integration über die spezifischen Wärmen geschah dabei vom absoluten Nullpunkt der Temperatur bis zu der betreffenden „Störtemperatur" unter Weglassung der bei der normalen Theorie der spezifischen Wärmen einzusetzenden Nullpunkt-

[1]) W. Boas, Z. Kristallogr. (A) **96** (1937) 214. [2]) R. Fricke, O. Lohrmann und W. Wolf, loc. cit.

energie. Auf die wahrscheinliche Unexaktheit der Annahme einer Nichtkoppelung zwischen Gitterstörung und Wärmeschwingung wurde von den Autoren besonders hingewiesen.

R. Brill und M. Renninger[1]) bevorzugen die früher von Boas[2]) verwandte Berechnungsmethode, bei der die Gitterstörung als eine zusätzliche Erhöhung der Wärmeschwingung betrachtet und demnach zur Bestimmung des Wärmeinhaltes über die spezifischen Wärmen zwischen der Temperatur der Röntgenaufnahme und der dieser zusätzlichen Erhöhung der Wärmeschwingungen entsprechenden Temperatur integriert wird. Doch muß man sich darüber klar sein, daß beide Rechenverfahren nicht ganz exakt sind und nur angenähert richtige, aber sehr nahe beieinander liegende Werte liefern können.

7. Schließlich sei hervorgehoben, daß der oben behandelte Fall von Gitterstörungen wahrscheinlich nur ein für bei tieferer Temperatur chemisch entstandene Produkte häufig praktisch geltender Grenzfall ist. Bezüglich anderer Arten von Gitterstörungen (vor allem der nach Kaltbearbeitung von Metallen entstandenen), bezüglich der durch diese unter Umständen bewirkten relativ kleinen Interferenzverbreiterungen und deren Gang mit steigendem Glanzwinkel usw. verweisen wir hier auf andere Literaturstellen[3]).

---

[1]) R. Brill und M. Renninger, loc. cit. [2]) W. Boas, loc. cit. [3]) U. Dehlinger, Gitteraufbau metallischer Systeme, in Handbuch der Metallphysik, Bd. I/1. Leipzig: Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H. 1935. S. 33ff. A. Kochendörfer, Z. Metallkde (im Druck). R. Brill und M. Renninger, loc. cit. R. Fricke, Z. Elektrochem. **44** (1938) 291. R. Fricke, Zusammenfassender Vortrag über aktive Zustände der festen Materie. Z. angew. Ch. **51** (1938) im Druck. G. W. Brindley und P. Ridley, Proc. physic. Soc. **50** (1938) 501. W. Boas, Z. Kristallogr. (A) **97** (1937) 354.

Stuttgart, Laboratorium für anorganische Chemie der Techn. Hochschule.

22. Oktober 1938.

Über Wärmeinhalt und Gitterzustand von pyrophor aktivem Kupfer.

Von

R. Fricke und F. R. Meyer.

35. Mitteilung von R. Fricke und Mitarbeitern über aktive Stoffe[1]).

(Mit 5 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 1. 11. 38.)

Nach einer ganzen Reihe von verschiedenen Methoden wurde pyrophores Kupfer sowohl rein, als auch auf Trägersubstanzen hergestellt. Die Präparate wurden röntgenographisch auf Teilchengröße, zum Teil auch auf Gitterstörungen und calorimetrisch auf ihren Wärmeinhalt untersucht. Alle pyrophoren Präparate waren sehr feinteilig. Einige besonders stark aktive Präparate zeigten zudem starke unregelmäßige Gitterstörungen. Von diesen hatte eines einen um 3 kcal pro Mol höheren Wärmeinhalt als normales Kupfer.

Daß Kupfer, ähnlich wie Eisen, Kobalt und Nickel, durch Reduktion von CuO bei niedrigen Temperaturen pyrophor erhalten werden kann, ist schon lange bekannt[2]) und sicher vielen geläufig, welche einmal hochaktives Kupfer für katalytische Zwecke hergestellt haben. In Fortsetzung unserer Untersuchungen über aktive Metalle[3]) interessierte uns das Kupfer wegen seiner hydrierungskatalytischen Eigenschaften[4]).

Die Präparate und ihre allgemeinen Eigenschaften.

Folgende Darstellungsmethoden kamen zur Anwendung: Reduktion von aktivem CuO mit H_2 bei verschiedenen Temperaturen, Reduktion von aktivem CuO mit H_2 bei Gegenwart von Substanzen, welche die Sammelkristallisation behinderten, Reduktion von basischem Kupfercarbonat mit H_2, Ausfällung von Cu aus $CuCl_2$-Lösung

[1]) 34. Mitteilung (E. Gwinner und R. Fricke, Über die quantitative Erfassung von Gitterstörungen und Beimengungen von amorphem Material usw.) voranstehend. [2]) C. R. A. Wright und A. P. Luff, J. chem. Soc. London **33** (1878) 1. [3]) R. Fricke, O. Lohrmann und W. Wolf, Z. physik. Chem. (B) **37** (1937) 60; **39** (1938) 476. R. Fricke und F. R. Meyer, Z. physik. Chem. (A) **181** (1938) 409. [4]) Vgl. z. B.: P. Sabatier, Die Katalyse. Leipzig: Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H. 1927. T. P. Hilditch, Die Katalyse in der angewandten Chemie. Leipzig: Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H. 1932. Übersetzt und ergänzt von E. Naujoks. Neue englische Auflage (zusammen mit C. C. Hall) Verl. Chapman u. Hall, London 1937.

mit Zinkstaub, Ausfällung von *Cu* aus ammoniakalischer $CuCl_2$-Lösung mit Natriumhyposulfit, Zerstäuben von *Cu* im elektrischen Hochspannungsfunken, Verpuffen von Acetylenkupfer.

Das für die Reduktionen ohne Gegenwart von Fremdsubstanz verwandte aktive CuO wurde durch direkte Fällung ähnlich wie früher[1]), jedoch aus verdünnterer Lösung hergestellt: 170 g $CuCl_2 \cdot 2\ H_2O$ (Merck pro anal.) in 500 cm³ H_2O und 100 g $NaOH$ (Merck puriss.) in 100 cm³ $H_2O + 250$ cm³ CH_3OH wurden aus je einem Tropftrichter in 2000 cm³ 45° warmes, heftig durchgerührtes Wasser so eintropfen gelassen, daß stets ein kleiner Überschuß von Lauge vorhanden war. Der schwarzbraune Niederschlag wurde nach 1 Stunde Lagern unter der Mutterlauge zuerst durch Dekantieren und anschließend durch Auswaschen auf einer Glassinternutsche soweit gereinigt, daß in der salpetersauren Lösung einer Probe des Niederschlages mit Silbernitrat nur noch eine eben merkliche Opalescenz entstand. Das Präparat wurde 12 Stunden bei 60° getrocknet, anschließend durch ein Messingsieb von 0·2 mm Maschenweite gegeben und im Exsiccator über P_2O_5 nachgetrocknet. Wassergehalt: 6·8%.

Aus diesem CuO gewannen wir durch Reduktion mit H_2 die Präparate 1 bis 4 (vgl. unten).

Der verwandte Wasserstoff wurde durch Elektrolyse von verdünnter Schwefelsäure an einer Kupferkathode (*Pt*-Anode) gewonnen. Um Spuren von O_2 zu beseitigen, wurde der Wasserstoff bei 400° über 10%igen Palladiumasbest geleitet und anschließend durch Leiten über $CaCl_2$ und P_2O_5 (pro anal. Merck) getrocknet.

Bei den Reduktionen befand sich das CuO in dem Platinschiffchen *A* in dem in Fig. 1 wiedergegebenen Rohr *B*. Nach beendeter Reduktion und Abkühlung im H_2-Strom wurden die Hähne *C* und *D* geschlossen und das Präparat durch Umdrehen des Rohres in der Schliffhaube und Neigen des Rohres nach links[2]) in die dünnwandigen

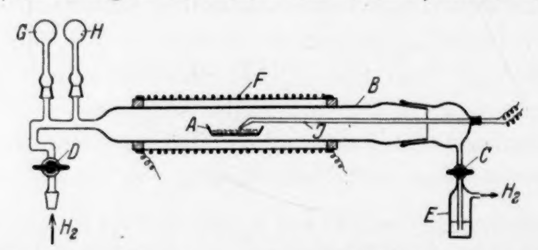


Fig. 1. *A* *Pt*-Schiffchen; *B* Rohr aus Jenaer Geräteglas; *C* und *D* Glashähne; *E* Waschfläschen mit konzentrierter Schwefelsäure; *F* elektrischer Ofen; *G* und *H* Substanzkügelchen; *J* Thermoelement (Eisen-Konstantan).

[1]) R. Fricke, E. Gwinner und Ch. Feichtner, Ber. dtsch. chem. Ges. 71 (1938) 1744. [2]) Meist war allerdings der mit Hahn *C* versehene Ansatz für das Waschfläschchen nicht nach unten, sondern nach rechts hin angebracht, so daß sich der Ofen nach Zudrehen von *D* und *C* und Abnehmen des Waschfläschchens nach rechts hin abschieben ließ.

Substanzkügelchen *G*, *H* und noch weitere, an die gleichen Schliffe wie für *G* und *H* angeblasene, aber in der Figur nicht mitgezeichnete Substanzkügelchen verteilt. Die Kügelchen wurden vorsichtig abgeschmolzen.

In dieser Weise wurden aus dem oben beschriebenen CuO hergestellt:

Präparat 1	durch	½stündige	Reduktion	bei	450°.
Präparat 2	„	2	„	„	„	250°.
Präparat 3	„	24	„	„	„	100°.
Präparat 4	„	70	„	„	„	60°.

Präparat 5 wurde ganz entsprechend durch 24stündige Reduktion von basischem Kupfercarbonat bei 120° C hergestellt.

Präparat 6 gewannen wir durch 20stündige Reduktion eines auf Kieselgur gefällten CuO mit H_2 bei 120°.

Zur Darstellung des betreffenden Oxydpräparates wurde 1·5 g Kieselgur (weiß, geschlämmt, von E. Merck) in einer 45° warmen Lösung von 15 g $NaOH$ in 2000 cm³ H_2O lebhaft aufgerührt und währenddessen eine Lösung von 17 g $CuCl_2 \cdot 2\,H_2O$ in 500 cm³ H_2O zutropfen gelassen. Die Farbe des Präparates war schwarzbraun. Reinigung, Trocknung und Absieben geschah wie beim reinen CuO. Wassergehalt des Oxydpräparates 7·3%.

SiO_2-Gehalt des reduzierten Präparates: 18·5%, Wassergehalt: 1·8%.

Präparat 7 gewannen wir durch 16stündige Reduktion eines zusammen mit FeIII-Oxydhydrat gefällten Kupferoxydes mit H_2 bei 100°.

Für die Herstellung der Oxydmischung wurden 0·8 g Fe (Merck pro analysi) in 10 cm³ konzentrierter Salzsäure gelöst und durch Kochen mit überschüssiger 1%iger H_2O_2-Lösung aufoxydiert. Die erhaltene Lösung gaben wir zu einer solchen von 20 g $CuCl_2 \cdot 2\,H_2O$ in 2000 cm³ H_2O und versetzten die Mischung nach Erwärmen auf $\sim$50° unter lebhaftem Umrühren schnell mit einer Lösung von 30 g $NaOH$ in 500 cm³ H_2O. Nach Reinigung wie beim reinen CuO (vgl. oben) wurde der dunkelbraune Niederschlag 2 Stunden bei 100° getrocknet und wie das reine CuO abgesiebt. Wassergehalt: 19·7%. Der Wassergehalt eines unter ganz entsprechenden Bedingungen hergestellten reinen FeIII-Oxydhydrates betrug 28·6%.

Der Fe_2O_3-Gehalt des reduzierten Präparates betrug, bezogen auf $Cu + Fe_2O_3$, 13·4%, der Gehalt an Wasser 4·8%. Eine Fe-Bildung kam bei der angewandten Reduktionstemperatur von 100° noch nicht in Frage. Auch Fe_3O_4 ließ sich in dem Präparat nach Auflösen in Säure unter O_2-Ausschluß mit $K_3Fe(CN)_6$ nicht nachweisen.

Die weiteren *Cu*-Präparate wurden nicht durch Reduktion mit H_2, sondern auf anderen Wegen dargestellt:

Präparat 8 gewannen wir durch Fällen einer Lösung von 1·7 g $CuCl_2 \cdot 2\,H_2O$ in 250 cm³ H_2O + 40 cm³ 35%iger Salzsäure mit 8 g reinem, elektrolytisch gewonnenem Zinkstab unter Eiskühlung. Etwa 15 Minuten nach Zugabe des Zinkstaubes wurde der Niederschlag unter Luftausschluß zuerst zehnmal mit Wasser[1]) und anschließend fünfmal mit Methanol[1]) (Merck puriss.) dekantiert, dann durch Evakuieren und leichtes Erwärmen getrocknet und im Vakuum oder unter H_2 bzw. CO_2 (vgl. unten) in Glaskügelchen abgefüllt.

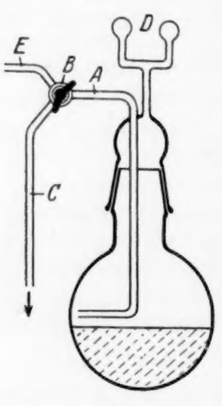


Fig. 2.

Für alle diese Operationen bedienten wir uns des in Fig. 2 wiedergegebenen Apparates.

Dieser wurde direkt nach Ansetzen der Reduktion durch das Heberrohr *A* über *C* hinweg kräftig evakuiert. Der sich reichlich entwickelnde Wasserstoff verjagte dabei bald die letzten Luftreste. Nach Zudrehen des Dreiweghahnes *B* bildete sich in dem Gefäß schnell wieder eine H_2-Atmosphäre, die periodisch etwas abgepumpt wurde. Nach nahezu vollständiger Beendigung der Reaktion konnte die Mutterlauge durch vorsichtiges Neigen des Gefäßes nach links und Wiederöffnen des Hahnes *B* von *A* nach *C* hin abgesaugt werden. Anschließend wurde nach entsprechender Hahnumstellung vermittelst Saugen von *C* her durch *E* bis in *B* hinein luftfreies Wasser gezogen. Dann wurde der Hahn auf Verbindung von *E* nach *A* hin gestellt und so luftfreies Wasser in die evakuierte Apparatur eingelassen. Das Waschwasser wurde nach Umschütteln mit dem Bodenkörper und Absitzenlassen wieder unter Neigen des Gefäßes nach links durch *A*, *C* abgesaugt. Diese Waschung wurde bis zur *Cl*-Freiheit des Waschwassers wiederholt. Anschließend wurden entsprechende Dekantationen mit reinem Methanol vorgenommen. Dann wurde durch Abpumpen und leichtes Erwärmen getrocknet, nach Einlassen von etwas H_2 oder CO_2 (vgl. unten) in mehrere bei *D* angesetzte Substanzkügelchen verteilt und diese abgeschmolzen.

Das Präparat sah schwarz aus, enthielt aber noch 19% Zink. Beim Herauslösen des Zinkes mit eisgekühlter verdünnter Salzsäure

[1]) Luftfrei.

ging die Farbe über braun in rot über. Das Präparat wurde also grobteiliger. Gleichzeitig verlor es seine Pyrophorität (vgl. unten).

Präparat 9 gewannen wir durch Fällen einer ammoniakalischen Lösung von 5 g $CuCl_2 \cdot 2\,H_2O$ in 900 cm³ Wasser mit einer konz. Lösung von $Na_2S_2O_4$ unter lebhaftem Umschütteln bei 30°. Fällen, Auswaschen und Trocknen wurde ganz ähnlich vorgenommen wie bei Präparat 8. Präparat 9 sah braun aus und enthielt Schwefel. Es war nicht pyrophor.

Zur Darstellung von Präparat 10 wurde reines Acetylenkupfer (dargestellt aus ammoniakalischer Cu_2Cl_2-Lösung + C_2H_2) in Portionen von je 1 *g* in einem 2-Liter-Rundkolben unter Wasserstoff von 20 mm Druck elektrisch gezündet und das Reaktionsprodukt unter CO_2 in Kügelchen gefüllt und abgeschmolzen.

Das hierzu benutzt Gerät ist in Fig. 3 wiedergegeben.

A ist ein kleines Schälchen aus Glimmer, welches das Acetylenkupfer trägt. Das Schälchen wird gehalten von der aus starkem *Cu*-Draht bestehenden Stromzuführung *B*, an die eine im Acetylenkupfer liegende Heizspirale aus dünnem *Pt*-Draht angesetzt war. Über den Dreiweghahn *C* geht die Verbindung zur Pumpe bzw. zum H_2-Einlaß. Bei *D* saßen die Glaskügelchen zum Abfüllen der Substanz.

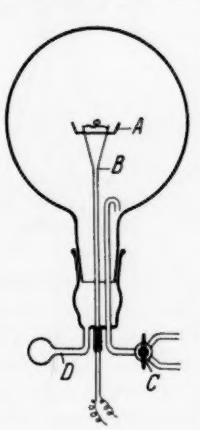


Fig. 3.

Das Präparat sah schwarz aus und war entsprechend seiner Darstellung kohlenstoffhaltig.

Präparat 11 gewannen wir durch Zerstäuben von als Elektroden benutzten 10 mm starken Stäben aus Elektrolytkupfer im Hochspannungsfunken unter Wasserstoff (Hochspannung 8 kV, hochohmiger Flüssigkeitswiderstand in Serie, Kondensator von 50000 cm parallel zur Funkenstrecke). Das schwarze Präparat wurde wieder in an das Gerät angesetzte Glaskügelchen eingefüllt und abgeschmolzen.

Von den Präparaten prüften wir die später auch calorimetrisch untersuchten Nummern 1, 2, 3, 4, 6 und 7 besonders auf ihren *CuO*-Gehalt. Dazu wurden bei Nr. 1 bis 6 Glaskügelchen mit den betreffenden Präparaten unter luftfreier, von O_2-freiem Stickstoff durchströmter 20%iger Schwefelsäure geöffnet und mit der Säure 1 Stunde bei Zimmertemperatur unter zeitweiligem Umschütteln digeriert. Dann wurde die gebildete Lösung abgezogen und in einem aliquoten

Teil der Cu-Gehalt elektrolytisch bestimmt (kleine Kathode). Anschließend ermittelten wir den Gesamtgehalt des Präparates an Cu ebenfalls elektrolytisch. Das Glas der Kügelchen wurde zurückgewogen.

Bei Präparat 7 mußten wir etwas anders vorgehen, weil dieses Fe_2O_3-Hydrat enthielt und sich Kupfer, insbesondere fein verteiltes, bei Gegenwart von Ferrisalz in verdünnter Schwefelsäure löst[1]). Aus diesem Grunde wurde Präparat 7 statt mit verdünnter Schwefelsäure unter leichtem Erwärmen mit starkem Ammoniakwasser extrahiert. Im übrigen war die Untersuchungsmethodik dieselbe.

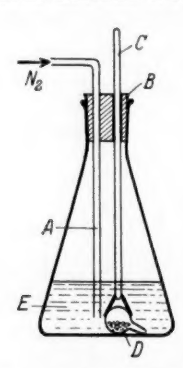


Fig. 4. *A* Heberrohr und zugleich Einleitungsrohr für den O_2-freien Stickstoff; *B* Gummistopfen; *C* in eine Bohrung des Gummistopfens sehr lose eingesetzter Glasstab mit unten angesetzter Krone zum Festhalten und Zerdrücken der Substanzkugel *D*; *E* Lösungsmittel.

In Fig. 4 bringen wir die einfache Vorrichtung für die Extraktion unter Ausschluß von Luftsauerstoff.

Tabelle 1 bringt einen Überblick über die verschiedenen Präparate und eine Reihe ihrer Eigenschaften, soweit diese bestimmt wurden. In der Tabelle bedeutet „st. pyr.“ Pyrophorität im Sinne einer spontanen Selbstentzündung an der Luft, „pyr.“ eine Pyrophorität, die nach Betupfen eines Teiles des Präparates mit einem heißen Gegenstand sich in lokaler Entzündung und fortschreitendem Verglimmen des ganzen Präparates an der Luft äußerte, und „n. pyr.“ nicht pyrophor.

Von den in Tabelle 1 angeführten Präparaten waren die Nummern 1 bis 7 und 10 unter Wasserstoff abgefüllt worden, Nr. 8, 9 und 11 waren dagegen unter CO_2 abgefüllt und sind deshalb mit den übrigen Präparaten nicht direkt vergleichbar. Besondere Versuche mit Präparat 8 und 10 zeigten, daß CO_2, offenbar durch Oxydation zunächst der aktiven Stellen und dann der weiteren Präparatoberfläche bzw. Präparatanteile, den Grad der Pyrophorität bald zurückgehen läßt. Vollkommene Zerstörung der Pyrophorität trat unter CO_2 allerdings erst nach längerer Zeit (z. B. 2 Tagen) ein. Die Nichtpyrophorität

[1]) Vgl. die entsprechenden Beobachtungen betreffend die Auflösung von fein verteiltem Silber in Schwefelsäure bei Gegenwart von Fe III-Salz bei R. V. RODT, Z. angew. Ch. **51** (1938) 526.

Tabelle 1.

Nr. des Präparates	Darstellungsart des Präparates und eventuelle Trägersubstanz	Darstellungstemperatur und -zeit	CuO-Gehalt %	Gehalt an Trägersubstanz oder weiteren Verunreinigungen	Wassergehalt %	Pyrophorität	Mittlere Primärteilchengröße in Å
1	Aus aktivem CuO mit H_2	450°; 1/2 Std.	< 0·2	—	0·0	n. pyr.	≫10000
2	Aus aktivem CuO mit H_2	250°; 2 Std.	< 0·2	—	0·2	n. pyr.	<10000
3	Aus aktivem CuO mit H_2	100°; 20 Std.	< 0·2	—	0·45	pyr.	185
4	Aus aktivem CuO mit H_2	60°; 70 Std.	3	—	—	pyr.	165
5	Aus basischem Cu-Carbonat mit H_2	120°; 24 Std.	—	—	—	pyr.	180
6	Aus aktivem CuO auf Kieselgur mit H_2	120°; 20 Std.	< 0·2	19% SiO_2 [1])	1·8	st. pyr.	120
7	Aus aktivem CuO auf FeIII-Oxydhydrat mit H_2	100°; 16 Std.	< 0·2	13·4% Fe_2O_3 [1])	4·8	st. pyr.	75
8	Durch Ausfällen aus $CuCl_2$-Lösung mit Zn-Staub	2—3°	—	19% Zn	—	st. pyr.	48
9	Durch Ausfällen aus ammon. $CuCl_2$-Lösung mit $Na_2S_2O_4$	~ 30°	—	schwefelhaltig	—	n. pyr.	200
10	Durch Verpuffen von Acetylenkupfer	—	—	kohlenstoffhaltig	—	st. pyr.	80
11	Durch Zerstäuben von Cu im elektr. Funken unter H_2	—	—	—	—	pyr. [2])	110 (sehr polydispers)

[1]) Bezogen auf Cu + wasserf. Trägersubstanz. [2]) Vgl. dazu weiter unten.

von Präparat 9 hing offenbar mit dessen hohem Schwefelgehalt zusammen.

Der in den Präparaten eventuell noch vorhandene Wasserstoff war sicher nicht die Ursache der Pyrophorität, da diese nach stundenlangem Erhitzen der Präparate unter O_2-freiem Stickstoff auf 130° mit und ohne Anwendung von Vakuum erhalten blieb[1]).

Gegen eine eventuelle Bedeutung des H_2 für die Pyrophorität von Metallen überhaupt sprechen zudem neuere Beobachtungen von A. Winkel und R. Haul, die bei Abwesenheit von H_2 durch Zersetzung von Eisencarbonyl stark pyrophore Eisensorten erhalten konnten[2]).

Die röntgenographische Untersuchung.

1. Von allen Präparaten wurden zunächst Röntgenaufnahmen gemacht, die auf Linienbreite und damit Teilchengröße auswertbar waren. Dazu wurde das betreffende Substanzkügelchen zuerst unter einer O_2-freien ~ 0·5%igen Lösung von Acetylcellulose in Aceton geöffnet. Anschließend wurde die überschüssige Lösung abgegossen und der Rückstand rasch getrocknet. Die so vor schneller Oxydation geschützten Präparate wurden dann mit dem Doppelten ihres Eigengewichtes an feingesiebtem Korkmehl gemischt[3]), in Acetylcelluloseröhrchen von 0·7 mm Innendurchmesser[4]) eingefüllt und darin leicht festgestopft. Die Aufnahmen wurden gleich nach Füllen und Verschließen der Röhrchen ausgeführt (Cu-K_α-Strahlung, 2 Stunden Belichtungszeit, Stäbchen wurde nicht gedreht), weil sich zeigte, daß der Schutz der pyrophoren Präparate gegen Oxydation nur ein unvollständiger war. (Nach 2- bis 3tägiger Aufbewahrung der Röhrchen an der Luft zeigten die Röntgenaufnahmen der pyrophoren Präparate neben den Cu-Linien schon die (111)-Interferenz des Cu_2O.)

Die starke Verdünnung mit Korkmehl setzt die Absorption der Röntgenstrahlung in den Präparaten so stark herab, daß die Berechnung der mittleren Primärteilchengröße aus den Halbwertsbreiten der Interferenzen unter der Voraussetzung vorgenommen werden konnte, daß sich der ganze Inhalt der Stäbchen am Zustandekommen

---

1) Versuche von G. Ronge in unserem Laboratorium. 2) A. Winkel und R. Haul, Z. Elektrochem. **44** (1938) 611. 3) R. Glocker, Materialprüfung mit Röntgenstrahlen. 2. Aufl. 1936. S. 160. R. Fricke, E. Gwinner und Ch. Feichtner, loc. cit. 4) Bezüglich Herstellung, Handhabung und Eigenschaften dieser Röhrchen vgl. R. Fricke, O. Lohrmann und W. Wolf, loc. cit.

der Interferenzen beteiligte[1]). Bezüglich der praktischen Durchführung der Ausmessungen und Rechnungen verweisen wir hier auf eine frühere Arbeit[2]). Die Photometerkurven wurden im Übersetzungsverhältnis 1:3 aufgenommen. Der größeren Genauigkeit halber wurden den Bestimmungen nur Interferenzen mit höheren Ablenkungswinkeln zugrunde gelegt. Die Resultate sind in der letzten Rubrik von Tabelle 1 wiedergegeben.

Die angegebenen Teilchengrößen sind, soweit es sich um dreistellige Zahlen handelt, auf der letzten Stelle auf ± 5 abgerundet.

Die Interferenzen von Präparat 1 und 2 zeigten keine meßbare Verbreiterung mehr. Bei Präparat 1 lag schon eine starke Auflösung der Interferenzen in einzelne Pünktchen vor. Das Präparat enthielt also viele Teilchen $\gg 10000$ Å[3]). Präparat 2 lieferte noch glatte Interferenzlinien.

Zu dem durch elektrische Zerstäubung hergestellten Präparat 11 muß noch hervorgehoben werden, daß es sehr polydispers war[4]). Denn trotz starker Verbreiterung der Interferenzlinien waren darin Pünktchen sichtbar, die auf Teilchen >10000 Å hindeuteten.

2. Für die Prüfung auf unregelmäßige Gitterstörungen wurde wieder der Gang der integralen Intensitäten mit steigendem Ablenkungswinkel untersucht. Bezüglich der meisten technischen Einzelheiten können wir hier auf frühere Arbeiten verweisen[5]).

Die Photometerkurven der von den schwach absorbierenden Mischungen mit viel Korkmehl erhaltenen Aufnahmen zeigten, daß bei den Präparaten 7 und 8 ein erheblich stärkerer Intensitätsabfall mit steigendem Ablenkungswinkel gefunden war, als z. B. bei Präparat 2, aber auch 6. Doch ergaben sich bei der quantitativen Intensitätsdiskussion einige Unstimmigkeiten, die offenbar auf nicht ganz gleichmäßige Verteilung der Präparate im Korkmehl zurückzuführen waren. Infolgedessen wurden für die Untersuchung der Intensitäts-

---

[1]) M. v. Laue, Z. Kristallogr. **64** (1926) 115. R. Brill, Kolloid-Z. **55** (1931) 164.

[2]) R. Fricke und J. Lüke, Z. Elektrochem. **41** (1935) 174.

[3]) Die Schnelligkeit der Sammelkristallisation bei diesen niederen Temperaturen (450°) hängt stark von der Art des Ausgangsoxydes ab. Aus einem anderen aktiven *CuO* erhielten wir unter den gleichen Bedingungen bei 450° ein *Cu*, das bei ungedrehtem Stäbchen vollkommen glatte Debye-Ringe lieferte.

[4]) Bezüglich dieser Eigenschaft elektrisch zerstäubter Metalle vgl. D. Beischer, Z. Elektrochem. **44** (1938) 375.

[5]) Vgl. z. B. R. Fricke, E. Gwinner und Ch. Feichtner, loc. cit. Dort auch weitere Literatur.

gänge besondere Aufnahmen angefertigt, für die die Präparatenstäbchen in anderer Weise hergestellt waren.

Zunächst wurden Platindrähte von 0·5 mm Durchmesser ganz dünn mit Klebstoff befeuchtet und anschließend mit den vorher durch Acetylcellulose inaktivierten (vgl. oben) und durch ein feines Tuch gesiebten Präparaten 2 und 7 allseitig dünn bestäubt. Um den Einfluß einer eventuellen nicht gleichmäßigen Bestäubung auf den verschiedenen Seiten der Drähte auszugleichen, wurden die Drähte bei den Aufnahmen gedreht.

Da Präparat 2 als praktisch ungestört angenommen werden konnte (vgl. hierzu auch die unten angegebenen calorimetrischen Resultate) und da beide Präparatenstäbchen praktisch dieselbe (sehr starke) Absorption hatten, war hier die in der voranstehenden Abhandlung von E. Gwinner und R. Fricke geschilderte einfache Möglichkeit der Berechnung der mittleren Störamplitude eines gestörten Präparates (7) unter Bezugnahme auf ein ungestörtes (2) vorhanden. Die für die Bestimmung der integralen Intensitäten benutzten Photometerkurven wurden wieder mit dem großen selbstregistrierenden Zeißphotometer im Übersetzungsverhältnis 1:3 aufgenommen. Die Resultate finden sich in Tabelle 2.

Tabelle 2.

Benutztes Intensitäts-verhältnis	Wert des Intensitäts-verhältnisses für		$\sqrt{\overline{u_x''^2}}$ von Präparat 7 in Å	Mittel in Å
	Präparat 2	Präparat 7		
111/200	1·40	1·80	0·14	0·15
200/113	0·96	1·80	0·17	
111/113	1·75	3·26	0·16	
111/220	1·83	2·50	0·13	

Aus der so bestimmten mittleren Störamplitude[1]) von 0·15 Å errechnet sich unter Zugrundelegung der Debyeschen „charakteristischen Temperatur" für *Cu* von 315°[2]) eine „korrespondierende Störtemperatur" *T'* von 1100° abs. und daraus durch Integration über die spezifischen Wärmen des *Cu* von 0 bis 1100° abs. eine Er-

---

[1]) Richtiger ausgedrückt „mittleren *x*-Komponente der Störamplitude". Vgl. die voranstehende Mitteilung und R. Fricke, Z. angew. Ch. **51** (1938) im Druck.

[2]) Vgl. z. B. die „Internationalen Tabellen zur Bestimmung von Kristallstrukturen". Verl. Bornträger **1935**. Bd. II. S. 575.

höhung der potentiellen Energie des gestörten *Cu* von 3·24 kcal pro Grammatom[1]).

Für weitere Intensitätsmessungen wurden dann noch Aufnahmen von den Präparaten 2, 3, 6 und 7 in folgender Weise hergestellt: Die mit Acetylcellulose inaktivierten Präparate wurden durch ein feines Tuch gesiebt und in Acetylcelluloseröhrchen gleichen Durchmessers nach gleichmäßigem Einstopfen zunächst auf ihre Schüttdichte hin untersucht. Dann wurde den Präparaten 2, 3 und 6 jeweils nur soviel feingesiebtes Korkmehl zugegeben, daß bei allen ungefähr die Schüttdichte von Präparat 7, bezogen auf *Cu*, erreicht war. Nach sorgfältigem Durchmischen ließen sich dann die Gemenge in die verschiedenen Röhrchen mit jeweils gleicher *Cu*-Schüttdichte einfüllen, indem restliche kleine Unterschiede durch etwas verschieden festes Stopfen ausgeglichen wurden.

Die Aufnahmen ergaben in Übereinstimmung mit der ersten Aufnahmereihe für die Präparate 3 und 6 fast dieselben Intensitätsabfälle mit steigendem Glanzwinkel wie für Präparat 2. Dagegen zeigte sich bei Präparat 7 wieder ein verstärkter Intensitätsabfall. Dieser war aber kleiner als bei den Aufnahmen mit bestäubten Platindrähten, was offenbar damit zusammenhing, daß die aktiven Präparate bei der zweiten Aufnahmereihe schon etwas anoxydiert waren, wobei sicher die am stärksten gestörten Stellen zuerst reagiert hatten, und daß die Präparate schon 2 Monate gelegen hatten (Rückgang der stärksten Störungen?).

Es sei hier erwähnt, daß Brindley und Spiers[2]) für gefeiltes *Cu* eine mittlere Störamplitude von 0·06 Å fanden.

Die Untersuchung des Wärmeinhaltes der Präparate.

Von einer Reihe der Präparate wurde die Lösungswärme in einer Lösung von $JCl_3 + HCl$ in Wasser gemessen.

Zur Darstellung des Lösungsmittels wurden 200 g Jod unter gelindem Erwärmen in einer Retorte mit Cl_2 behandelt und das Reaktionsprodukt im Cl_2-Strom in eine gekühlte Vorlage destilliert. Das Destillat wurde in 800 cm³ H_2O gelöst, dann die Lösung weiter mit Cl_2 gesättigt und anschließend mit 500 cm³ konzentrierter Salzsäure (spez. Gewicht 1·19) + 100 cm³ H_2O verdünnt.

Die Calorimetrierungen geschahen bei 40° C. Für jeden Versuch wurde eine frische Beschickung von 30 cm³ Lösungsmittel verwandt. Der Wasserwert des Calorimeters betrug 210 cal, die jeweils zur Auflösung gelangenden Kupfermengen lagen zwischen 0·15 und 0·23 g, die Temperaturerhöhungen betrugen 0·6 bis 0·8°. Die Reaktionsperioden lagen alle unter 10 Minuten.

---

[1]) Alles Nähere zu dieser Berechnung vgl. bei R. Fricke, O. Lohrmann und W. Wolf, loc. cit. [2]) G. W. Brindley und F. W. Spiers, Philos. Mag. (7) **20** (1935) 893.

Das Calorimeter entsprach weitgehend dem früher für die Untersuchung fein zerteilten Goldes verwandten[1]). Nur das Reaktionsgefäß war anders konstruiert. Es ist in Fig. 5 wiedergegeben.

In der Figur bedeutet *A* einen in seiner Führung *B* sorgfältig eingeschliffenen KPG-Rührer der Firma Schott u. Gen., Jena, der eine weitgehende Gasdichtigkeit gewährleistet (Fettung mit einer Spur Hahnfett). Der Rührer wird nach oben durch die zwischen der Führung *B* und der Schnurrolle *C* sitzende Stahlfeder *D* gehalten. Unten trägt der Rührer eine mit Flügeln *E* versehene glockenartige Erweiterung *F*, in die das betreffende Substanzkügelchen *G* in der in Fig. 5 angedeuteten Weise eingehangen wurde. *H* ist das Lösungsmittel.

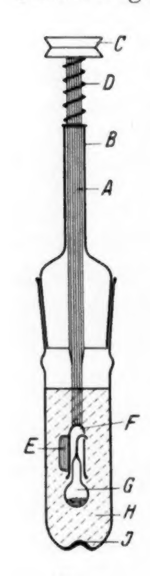
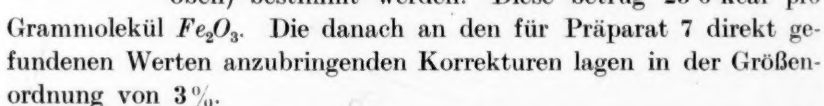


Fig. 5.

Nachdem bei laufendem Rührer *A* die Vorperiode vorüber war, wurde durch Herunterdrücken des Rührers das Substanzkügelchen *G* auf der Bodenwölbung *J* des Reaktionsgefäßes zerdrückt und damit die Reaktion eingeleitet. Zur Ermittlung der zur Auflösung gelangten Menge *Cu* wurde die JCl_3-Lösung nach der Calorimetrierung eingedampft und mit Schwefelsäure abgeraucht und darauf *Cu* elektrolytisch bestimmt. Die analytische Untersuchung der Präparate geschah mit anderen Substanzproben der gleichen Herstellung.

Bei der Auflösung von Präparat 7 löste sich das darin vorhandene *Fe*III-Oxydhydrat mit auf. Zur Korrektur der mit Präparat 7 erhaltenen Werte auf reines *Cu* mußte also die Lösungswärme eines ganz entsprechend hergestellten *Fe*III-Oxydhydrates (vgl. oben) bestimmt werden. Diese betrug 25·6 kcal pro Grammolekül Fe_2O_3. Die danach an den für Präparat 7 direkt gefundenen Werten anzubringenden Korrekturen lagen in der Größenordnung von 3%.



Eine besondere Korrektur für die verschiedenen Wassergehalte der Präparate anzubringen war nicht erforderlich, da die Verdünnungswärme der Lösungsbeschickung nur 3·6 cal pro Gramm H_2O betrug.

Die Resultate der calorimetrischen Untersuchung sind in Tabelle 3 wiedergegeben.

[1]) R. Fricke und F. R. Meyer, Z. physik. Chem. (A) 181 (1938) 409.

Tabelle 3.

Nummer des Präparates	Lösungswärme pro Grammatom *Cu* in kcal	Mittel
1	45·1 45·2	45·15
2	45·2 45·1	45·15
3	45·3 45·4 45·2	45·3
6	45·4 45·6	45·5
7	48·3 48·5 48·1	48·3

Wie man aus der Tabelle erkennt, zeigt das mit starken unregelmäßigen Gitterstörungen behaftete Präparat 7 (vgl. oben) einen gegenüber Präparat 1 und 2 um rund 3 kcal erhöhten Wärmeinhalt. Bei dem kaum Gitterstörungen und außerdem eine höhere Teilchengröße (Tabelle 1) besitzenden Präparat 6 beträgt die Erhöhung nur wenige Zehntel kcal, bei dem noch höhere Teilchengrößen besitzenden Präparat 3 liegt sie innerhalb der Fehlergrenze unserer Messungen. Es ist anzunehmen, daß in Präparat 6 und 7 die Erhöhungen des Wärmeinhaltes des *Cu* um die Wärme der Adsorption an der Trägersubstanz größer waren als beobachtet.

Zur Ursache der Pyrophorität.

Die Versuche zeigen deutlich, daß die Pyrophorität von Metallen nicht nur bei feinteiligen Präparaten mit starken Gitterstörungen vorkommt, sondern auch bei solchen mit nur sehr hoher Feinteiligkeit, was energetisch ohne weiteres verständlich ist[1]).

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Überlassung von wertvollen Apparaten.

[1]) Vgl. A. Winkel und R. Haul, Z. Elektrochem. **44** (1938) 611 und die Diskussionsbemerkung von R. Fricke dazu (S. 619), sowie R. Fricke, Z. angew. Ch. 51 (1938) im Druck.

Stuttgart, Laboratorium für anorganische Chemie der Techn. Hochschule.

25. Oktober 1938.

Die akute Zinnpest. III.

Von

Ernst Cohen und **W. A. T. Cohen-de Meester.**

Mit 7 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 11. 10. 38.)

Die vorliegende Untersuchung ergab, daß auch der Zusatz von äußerst geringen Mengen Magnesium zum weißen Zinn die akute Zinnpest hervorzurufen imstande ist; auch hier läßt sich das Eintreten des Heyn-Wetzel-Effektes als Erklärung heranziehen. Die enorm verzögernde Wirkung von äußerst geringen Spuren Wismut auf das Eintreten der Zinnpest findet ihre Erklärung in den von Mason und Forgeng beobachteten Erscheinungen, welche die Kristallisation der Zinn-Wismut-Legierung begleiten.

Einleitung.

In unseren beiden früheren Abhandlungen über die akute Zinnpest[1]) erörterten wir die Art und Weise, in der sich dieselbe durch Zusatz äußerst geringer Spuren (z. B. 0·001 bzw. 0·01 Gew.%) Aluminium zum weißen Zinn hervorrufen läßt. Dabei ergab sich, daß der in erster Instanz eintretende Heyn-Wetzel-Effekt (H.W.E.) diese merkwürdige Erscheinung erzeugt. Es erhebt sich nunmehr die Frage, ob die akute Zinnpest auch beim Zusatz minimaler Spuren von anderen Metallen eintritt und ob auch dann der H.W.E. zur Erklärung herangezogen werden kann.

Die vorliegende Abhandlung befaßt sich in erster Linie mit der Beantwortung dieser Frage, außerdem aber mit dem für die Praxis nicht weniger interessanten Problem: wie läßt sich die enorme Verzögerung der U.G. des weißen Zinns in die graue Modifikation erklären, welche man beim Zusatz minimaler Spuren von *Bi*, *Sb*, *Pb*, zum weißen Zinn beobachtet, eine Erscheinung, von der bereits in unserer ersten Abhandlung die Rede war.

A. Welche Metalle erzeugen die akute Zinnpest?

1. Wie in den §§ 3, 4 und 5 unserer II. Mitteilung nachgewiesen wurde, tritt der H.W.E. beim weißen Zinn, welches Spuren *Al* enthält, dadurch ein, daß die *Sn*-*Al*-Legierung die Spuren Wasser, welche

[1]) Z. physik. Chem. (A) **181** (1937) 124; **182** (1938) 103. Auch Proc. Acad. Amsterdam **40** (1937) 746; **41** (1938) 462.

in jedem Metall vorhanden sind, zersetzt. Es liegt somit auf der Hand zu vermuten, daß der Zusatz von Spuren solcher Metalle zum weißen Zinn, welche damit eine das Wasser zersetzende Legierung bilden, zur Erzeugung der akuten Zinnpest führen.

2. Sucht man einen Leitfaden, welcher sich zum Ausfindigmachen von derartigen Legierungen eignet, so stößt man auf gewisse Schwierigkeiten, welche sich aus folgender Überlegung ergeben. Handelt es sich bei reinen Metallen darum solche aufzufinden, welche das Wasser zersetzen, so gibt grosso modo die Betrachtung der elektrochemischen Spannungsreihe *K*, *Na*, *Ba*, *Sr*, *Ca*, *Mg*, *Al*, *Mn*, *Zn*, *Fe*, *Ni*, *Co*, *Cd*, *Tl*, *Sn*, *Pb*, H_2, *Cu*, *Bi*, *Sb*, *Hg*, *Ag*, *Pd*, *Pt*, *Au* darüber Aufschluß. Bekanntlich zerlegen die dem Wasserstoff vorangehenden Metalle das Wasser.

Nun fußt diese Reihe auf Potentialmessungen, bei welchen die betreffenden Metalle sich in den 1 norm. Lösungen ihrer Salze befinden. Diese Messungen sind aber bisher in den meisten Fällen sehr unsicher. Manche Metalle überziehen sich in Berührung mit Wasser mit einer schützenden Haut von Hydroxyd, welche die Potentialmessungen fälscht, andere werden passiv, wieder andere zeigen eine „Überspannung" (overvoltage). Bei diesen Erscheinungen spielen unter anderem die Oberflächenbeschaffenheit des Metalls, dessen thermische Vorgeschichte, geringe Verunreinigungen (auch Gase wie H_2 bzw. O_2) und besonders auch die Hydrolyse der verwendeten Lösungen, welche die Ionenkonzentration derselben unbestimmt machen, eine wichtige Rolle. Infolgedessen kann sich von Fall zu Fall die relative Stellung des Wasserstoffes und der Metalle in der Spannungsreihe ganz bedeutend ändern. Damit verliert dieselbe aber ihre allgemeine Bedeutung für das Auffinden wasserzersetzender Metalle.

3. In unserem Falle, wo es sich um das Auffinden von wasserzersetzenden Zinnlegierungen handelt, ist die Sachlage eine weit schwierigere, da uns bisher eine scharf definierte elektrochemische Spannungsreihe der Legierungen in ihrer Abhängigkeit von deren Zusammensetzung noch gänzlich fehlt. Auch über den Einfluß, den der Zusatz von Spuren von Fremdmetallen auf die Passivität eines bestimmten Metalls ausübt, ist bisher Näheres nicht bekannt geworden. Es ist somit auch nach dieser Richtung vorderhand nicht möglich eine Prognose über das Verhalten einer Legierung dem Wasser gegenüber zu machen.

Es bleibt uns demnach vorläufig nichts anderes übrig, als durch den Versuch festzustellen, ob eine gegebene Zinnlegierung das Wasser zersetzt, d. h. ob dieselbe in Berührung mit Wasser Wasserstoff entwickelt. Ist dies der Fall, so kann der H.W.E. eintreten, und damit auch die akute Zinnpest, wenn man die betreffende Legierung Temperaturen unterhalb des Umwandlungspunktes des Zinns (+ 13·2° C) aussetzt.

B. Die Versuchstechnik.

4. Wir verwendeten das 99·996 Gew.% Zinn von Hilger in London (H.Z. vgl. § 4 unserer I. Mitteilung). Die diesem in Mengen von 0·01 bzw. 0·05 Gew.% zugesetzten reinen Metalle, von derselben Firma bezogen, waren ebenfalls spektrographisch analysiert worden. Ihre Reinheitsgrade waren: *Mg* 99·82, *Zn* $99{\cdot}999_5$, *Ni* 99·97, *Cd* $99{\cdot}999_0$ Gew.%. Das verwendete *Tl* war von uns auf elektrolytischem Wege aus mehrfach umkristallisiertem Thallosulfat hergestellt worden. Das *Fe* war Ferrum reductum pro analysi. Wir erhitzten dieses vor dem Gebrauch in einem Wasserstoffstrom, der zuvor nach dem von Ernst Cohen und H. R. Bruins beschriebenen Verfahren[1]) sorgfältigst gereinigt war.

Die Legierungen stellten wir im Hochvakuum dar durch Zusammenschmelzen von gewogenen Mengen der betreffenden Metalle in Pyrexkugeln, an welche ein etwa 7 mm weites Pyrexrohr angeschmolzen war, das nach dem Evakuieren vor der Lampe geschlossen wurde. Nach dem Schmelzen der Legierung dreht man das Ganze um: Die flüssige Legierung sammelt sich in dem Rohr und bildet nach dem Erkalten an der Luft einen Metallstab. Nach dem Entfernen des Glasrohres walzten wir diesen Stab bei Zimmertemperatur zu Folie von 15 mm Breite und 0·2 mm Dicke herunter.

C. Die Ergebnisse.

5. Über die Ergebnisse können wir uns kurz fassen: Nur die *Mg*-Legierung (0·01 Gew.% *Mg*) zeigte in Berührung mit Wasser den H.W.E. (wie Fig. 1 in natürlicher Größe dartut) und dementsprechend bei − 50° C (im zugeschmolzenen Glasrohr) die akute Zinnpest. Als Vergleichsobjekt wurde in jedem Versuch reines *H·Z* verwendet,

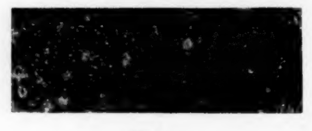


Fig. 1.

1) E. Cohen und H. R. Bruins, Z. physik. Chem. **94** (1920) 443.

welches dieselbe thermische und mechanische Vorbehandlung wie die Legierungen durchgemacht hatte.

Wir haben bereits früher (I. Mitteilung, § 5) darauf hingewiesen, daß die beschriebene Erscheinung sich auch bei anderen Metallen zum Studium ihrer polymorphen Umwandlungen heranziehen läßt. Wir hoffen darüber demnächst zu berichten und wenden uns nunmehr der Frage zu:

D. Wie erklärt sich die enorme Verzögerung der U.G. des weißen Zinns in das graue beim Zusatz minimaler Spuren gewisser Metalle?

6. In ihren Arbeiten über den Einfluß mechanischer Deformation auf die U.G. polymorpher Metalle wurde bereits von Ernst Cohen und A. K. W. A. van Lieshout[1]) darauf hingewiesen, daß J. Fritzsche[2]), P. Farup[3]) sowie auch G. Tammann und K. L. Dreyer[4]) den verzögernden Einfluß geringer metallischer Beimengungen auf die U.G. des weißen Zinns in die graue Modifikation studiert haben. Da diesen Forschern jedoch damals der enorme Einfluß der thermischen und mechanischen Vorgeschichte der untersuchten Objekte, sowie derjenige der Gegenwart von SnO_2 auf die U.G. des weißen Zinns, welche Einflüsse erst später von Ernst Cohen und A. K. W. A. van Lieshout[5]) festgestellt wurden, nicht bekannt war, mit anderen Worten: da die von ihnen untersuchten Objekte nicht genügend definiert waren, konnten die von ihnen beobachteten Erscheinungen für uns nicht zum Ausgangspunkt gewählt werden.

7. Anders liegt die Sache bei den Studien von C. W. Mason und W. D. Forgeng[6]), welche ein scharf definiertes Material verwendeten. Es ergab sich, daß die U.G. des spektrographisch reinen, weißen Zinns durch den Zusatz minimaler Spuren von *Bi* ganz enorm herabgesetzt werden kann, wobei die thermische Vorgeschichte des untersuchten Materials bestimmend wirkt.

Da ihre überaus sorgfältige Arbeit den Weg zeigt, welcher auch zur Erklärung in letzter Instanz der verzögernden Wirkung anderer Metalle zu führen imstande sein dürfte, seien hier die wichtigsten

---

[1]) E. Cohen und A. K. W. A. van Lieshout, Z. physik. Chem. (A) **177** (1936) 331. Auch Proc. Acad. Amsterdam **39** (1936) 352. [2]) J. Fritzsche, Mém. Acad. Imp. Sci. Pétersbourg (7) **15**, Nr. 5 (1870). [3]) P. Farup, Tekn. Ugeblad 55, 29. Mai (1908). Tids. Kemi Farm. Terapi Nr. 11 und 12 (1908). [4]) G. Tammann und K. L. Dreyer, Z. anorg. allg. Chem. **199** (1931) 97. [5]) E. Cohen und A. K. W. A. van Lieshout, Z. physik. Chem. (A) **173** (1935) 1. Speziell daselbst § 34. [6]) C. W. Mason und W. D. Forgeng, Metals and Alloys, April 1935.

Ergebnisse der amerikanischen Forscher kurz erörtert. Für die freundliche Überlassung ihrer Mikrophotogramme, von welchen hier mehrere reproduziert sind, bringen wir ihnen auch an dieser Stelle unseren besten Dank.

8. Vorausgeschickt sei, daß der Erfolg ihrer Untersuchung der Verwendung eines speziell von ihnen ausgearbeiteten Ätzverfahrens zu verdanken ist, welches sie instand setzte die Strukturänderungen, welche in den studierten Zinnobjekten bei der Kristallisation eintreten, auf mikrophotographischem Wege zu verfolgen. Diese Änderungen treten nicht zutage bei Anwendung der bisher üblichen Ätzmethoden. Da ihr Verfahren in Zukunft beim Studium ähnlicher Probleme von großer Bedeutung werden dürfte, und nur das genaue Befolgen ihrer Vorschriften zum Ziel führt, sei zunächst die Beschreibung derselben hier wiedergegeben: „Die übliche Bearbeitung der Oberfläche des zu untersuchenden Objekts findet mittels Schmirgelpapiers Nr. 000 statt. Sodann bringt man es auf eine mit Baumwolltuch bespannte Polierscheibe, welche höchstens 400 Umdrehungen pro Minute macht. Die Tuchscheibe wird mit nassem Carborundumpulver Nr. 600 eingerieben. Zunächst soll die Richtung des Schleifens die der Striche, welche von dem letztverwendeten Schmirgelpapier herrühren, unter einem Winkel von 90° schneiden. Sind letztere entfernt, so führt man das Objekt langsam über die Scheibe hin und her.

Die nächste Stufe des Polierens wird auf einer Scheibe ausgeführt, welche ein so fein zerteiltes Pulver von Schmirgel oder Aluminiumoxyd trägt, daß sich dasselbe in Wasser nicht mehr als 15 cm in 3 Stunden senkt.

Nachdem die letzten Kratzspuren, welche von dem Schmirgel Nr. 600 herrühren, entfernt sind, wäscht man das Objekt mit Wasser und Alkohol und trocknet es in einem Luftgebläse. Das Ätzen erfolgt, indem man das Metall sanft mit einem Baumwollebausch betupft, welcher mit einer 5%igen Salpetersäurelösung in absolutem Alkohol durchtränkt ist. Die Ätzung soll so tief sein, daß sie jedwede „geflossene“ Oberflächenschicht entfernt. Sodann wird das Objekt nochmals auf der Scheibe poliert und leicht angeätzt. Gewöhnlich genügen diese Manipulationen zum Sichtbarmachen der Struktur, aber in manchen Fällen, speziell wenn es sich um sehr feine Strukturen handelt, dürfte es erforderlich sein, ein leichtes Polieren und Ätzen zu wiederholen. Die Verwendung von absolutem Alkohol

ist unbedingt notwendig. Ist Wasser zugegen, wie es im gewöhnlichen 95%igen Alkohol der Fall ist, oder wird ein Objekt geätzt, wenn es noch naß ist, so treten nur die Umrisse von Körnern und orientierter Glanz zutage. Die Strukturen, welche das später zu erörternde, anomale Verhalten des Objektes erklären, bleiben dann völlig verdeckt. Die Ätzmittel, welche gewöhnlich für Zinn verwendet werden, sind nach dieser Richtung sämtlich unbefriedigend, obwohl die Befeuchtung mit einer 5%igen Silbernitratlösung oder das Ätzen auf elektrolytischem Wege, die betreffenden Strukturen mehr oder weniger ausgesprochen hervortreten läßt."

9. Wurde das von Mason und Forgeng zunächst verwendete Zinn (Verunreinigung *Bi* 0·0035; *Cu* 0·0017; *Pb* 0·0035; *Fe* 0·0017;

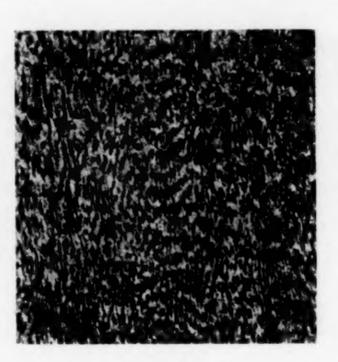


Fig. 2.

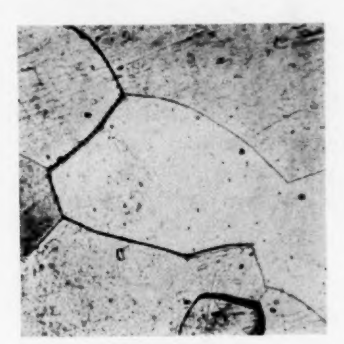


Fig. 3.

Sb 0·0018 Gew.%; *S*, *As*, *Zn* ließen sich nicht nachweisen. Analyse des Bureau of Standards in Washington D. C.) nach dem Schmelzen und darauf folgendem Abschrecken auf Zimmertemperatur in einer Graphitform, nach dem beschriebenen Verfahren geätzt, so zeigte es die in Fig. 2 abgebildete Struktur (Vergr. 33fach). Temperte man es sodann während 50 Stunden bei 200° C, so verschwand dieselbe und die Legierung wurde homogen (Fig. 3, Vergr. 33fach). Die Verunreinigungen, welche in die dunklen Teile (Fig. 2) segregiert waren, sind offenbar in homogene, feste Lösung getreten. Wird ein solches Objekt örtlich (Ecke rechts) zum Schmelzen gebracht und dann abgeschreckt, so tritt, wie Fig. 4 (Vergr. 33fach) zeigt, die Duplexstruktur wieder auf. Es stellte sich nun heraus, daß die abgeschreckten Objekte bei −40° C bereits nach 24 Stunden von der Zinnpest befallen waren, die getemperten dagegen selbst nicht nach sechs Monaten.

10. Stellte man nach dem von MASON und FORGENG ausgearbeiteten Elektrolysenverfahren (vgl. unsere I. Mitteilung[1]), § 1) ein Zinnpräparat her, welches, wie die spektrographische Analyse ergab, völlig *Bi*-frei war, so trat bei diesem weder nach starkem Abschrecken, noch nach langsamem Abkühlen beim Ätzen irgendwelche Struktur auf (Fig. 5, Vergr. 66fach)[2]).

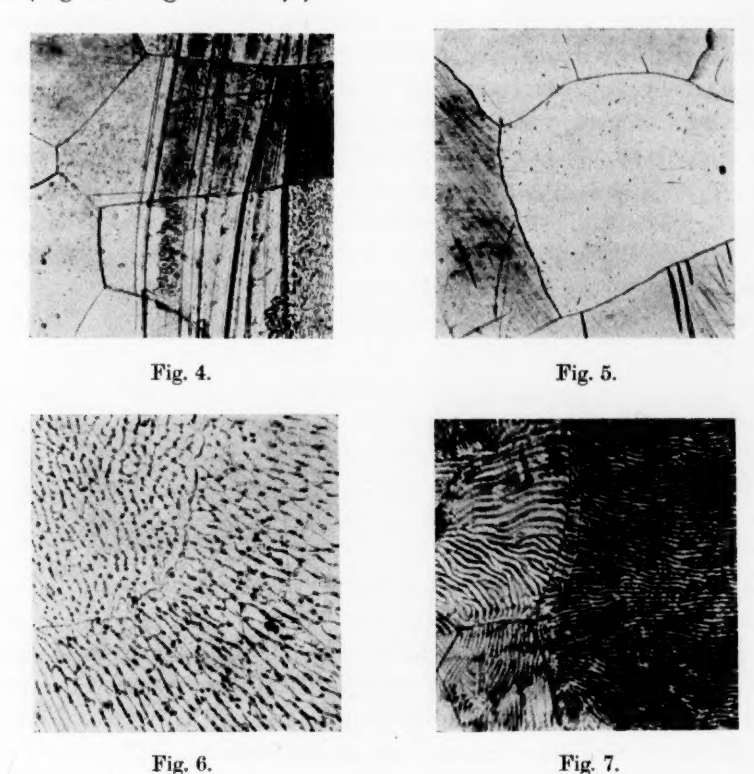


Fig. 4. Fig. 5.

Fig. 6. Fig. 7.

[1]) Z. physik. Chem. (A) **181** (1937) 124. Auch Proc. Acad. Amsterdam **40** (1937) 746.

[2]) Das auf elektrolytischem Wege nach MASON und FORGENG hergestellte Zinn enthielt, wie sie mitteilten, noch geringe Spuren Kupfer, Blei und Eisen. Indes ergab sich, daß der Zusatz viel größerer Mengen dieser Metalle zum *Bi*-freien Zinn, als in dem vom Bureau of Standards analysierten Material (vgl. oben § 9) zugegen war, weder nach dem Abschrecken noch nach dem Tempern zur Bildung irgendwelcher Strukturen Anlaß gab. So hatte z. B. ein Zusatz von 0·001 bzw. von 0·01, 0·1, 1·0 Gew.-% Blei keinen Einfluß.

Wir beabsichtigen in einer späteren Abhandlung auf diese Tatsache zurückzukommen.

Setzt man diesem, durch Elektrolyse gereinigten, Zinn Spuren *Bi* zu (z. B. 0·001 Gew.%), so tritt beim Abschrecken von 300° auf 25° C und nachfolgendem Ätzen die Struktur wieder auf (Fig. 6, Vergr. 33fach), während ein 0·004 Gew.% *Bi* enthaltendes Präparat nach dieser Vorbehandlung die in Fig. 7 (Vergr. 66fach) abgebildete Struktur zeigt. Wird dieses Präparat getempert, so kommt die Struktur zum Verschwinden und zeigt wieder das in Fig. 3 dargestellte Bild.

11. Die Autoren weisen darauf hin, daß die beschriebenen Strukturen nicht Gleichgewichte darstellen; selbst die langsam abgekühlten Objekte sind nicht stabil. Sie enthalten weit weniger *Bi* als der Löslichkeit desselben in fester Lösung im Zinn (etwa 1% bei Zimmertemperatur) entspricht. Die beobachteten Strukturen sind eine Folge der Kernbildung („coring") der Zinnkristalle, wenn diese sich aus der Schmelze bilden.

Die Lage der dunklen Gebilde von *Bi*-reichen Teilen entspricht den Interstitien eines dendritischen Wachstums: die Feinheit der Gebilde ändert sich mit der Bildungsgeschwindigkeit der Dendriten. Zinn zeigt eine außerordentlich starke Neigung zur Dendritenbildung.

Die Kernbildung ist beim Zinn außerordentlich stark; der Nachweis, daß sie stattfindet, gelingt indes nur bei Verwendung eines geeigneten Ätzmittels und es ist wahrscheinlich, daß Fälle dieser Art auch bei anderen Legierungen vorliegen.

Selbstverständlich sind die primär gebildeten Kanten der Zinndendriten um so reiner, je stärker die Kernbildung stattfindet. Daher ist es verständlich, daß die allotrope Umwandlung des weißen Zinns in die graue Modifikation in der getemperten und homogenen festen Lösung, welche einige Tausendstel Prozente *Bi* enthält, nicht stattfindet, sondern dem praktisch reinen Zinn entlang, im Innern der Kristallkerne verläuft.

Dieses Verhalten beobachteten die Autoren tatsächlich im Mikroskop: die allotrope Umwandlung setzte stets im Innern der Dendriten ein und wurde von den Kanten verlangsamt. Man könnte meinen, daß die *Bi*-reichen äußeren Grenzen als „Isolatoren" wirksam wären; da aber die Kristallisation schnell vor sich geht und einen ausgeprägten Temperaturgradienten aufweist, wachsen die primären Kristalle fortwährend, so daß das Auftreten von isolierten Körnern von vorn-

herein unwahrscheinlich ist. In dieser Weise kann die Umwandlung durch die ganze Masse fortschreiten.

12. Nach dem von Mason und Forgeng beim *Bi* Beobachteten liegt es auf der Hand, die anderen von uns studierten Metalle, welche in Spuren eine Verzögerung des Eintritts der Zinnpest herbeizuführen imstande sind, von dem neugewonnenen Standpunkt eingehend zu studieren, da derselbe nicht allein für die Kenntnis der U.G. polymorpher Metalle, sondern ebenfalls für die der Korrosionserscheinungen im allgemeinen von größter Bedeutung sein dürfte.

Wir hoffen darüber demnächst zu berichten.

Utrecht, van 't Hoff-Laboratorium.
August 1938.

Dampfdrucke über geschmolzenen Alkalichloriden und deren binären Gemischen mit Natriumchlorid.

Von

Walther Kangro und Hans W. Wieking.

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 4. 10. 38.)

Die Dampfdrucke von *LiCl, NaCl, KCl, RbCl* und *CsCl* werden im Temperaturbereich von 860° bis 990° C nach einer Überströmungsmethode gemessen, die angenäherten Verdampfungswärmen werden berechnet. Ferner werden im gleichen Temperaturbereich die Teildrucke der Komponenten in den binären Gemischen *LiCl—NaCl, KCl—NaCl, RbCl—NaCl* und *CsCl—NaCl* bestimmt. Die Duhem-Gleichung scheint für die vorliegenden Gemische erfüllt zu sein. Die Schmelzen verhalten sich nicht wie „ideale Lösungen".

Die Dampfdrucke über Alkalichloriden sind bereits mehrfach bestimmet worden. In den meisten Fällen wurden diese Bestimmungen bei relativ hohen Temperaturen und demgemäß größeren Drucken ausgeführt. Für geringe Drucke liegen nur wenige Messungen vor. Über Gemischen von Alkalichloriden sind Dampfdrucke bisher nur in einem Falle, über Natriumchlorid—Kaliumchlorid-Schmelzen ermittelt worden, jedoch nur bei einer einzigen Temperatur.

Im Verlaufe anderer Untersuchungen benötigte der eine von uns Alkalichloridschmelzen von bekanntem und möglichst geringem Dampfdruck. Wir entschlossen uns daher, die Dampfdrucke über Gemischen von Natriumchlorid mit den übrigen Alkalichloriden im Bereiche kleinerer Drucke bei verschiedenen Temperaturen zu ermitteln. Gleichzeitig sollten auch die Dampfdrucke der reinen Alkalichloride neu bestimmt werden.

Methode und Apparatur.

Gearbeitet wird nach der Überströmungsmethode. Als Transportgas wird reiner Stickstoff verwandt, die Temperatur wird mit einem Nickel-Chromnickel-Thermoelement gemessen. Die verdampften Mengen der Alkalichloride werden aus der Gewichtsabnahme ermittelt. Die Apparatur ist in Fig. 1 schematisch wiedergegeben. In einem Silitstabofen befindet sich die Tonzelle *b* mit abgeschrägtem oberen Rand, auf dem der Tondeckel *a* passend aufsitzt. Im Platintiegel *c* befindet sich das zu untersuchende Salz. Durch das Rohr *d*,

das dicht über der Schmelze mündet, tritt der Stickstoffstrom ein, durch die Löcher *g* im Deckel in den Ofenraum aus. *e* ist das Thermoelement. Der Platintiegel *c* trägt oben einen Bügel *h*, an dem er in den Ofen ein- und ausgetragen werden kann. Die Rohre *e* und *d* sind mit Kaolin-Wasserglas in den Deckel *a* eingekittet und dienen gleichzeitig als Handhabe zum schnellen Aufsetzen und Entfernen des Deckels im Ofen. Millivoltmeter und Thermoelement werden neu geeicht. Der Stickstoff wird einer Stahlflasche entnommen und gelangt über konzentrierte Schwefelsäure in analytische Meßkolben von geeigneter Größe. Die Meßkolben werden vor dem Versuch vollständig mit Stickstoff gefüllt. Während der Versuche verdrängt trockenes reines Paraffinöl, das aus einem höher angeordneten Vorratsgefäß herabfließt, den Stickstoff und treibt ihn in die Apparatur. Bei wiederholter Benutzung der Kolben wird das Volumen der Kolben für das an den Wandungen haftende Paraffinöl korrigiert. Diese Korrektur wird eigens ermittelt und beträgt stets 0·2 ± max. 0·02 %. Aus Barometerstand, Höhe der Paraffinölsäule und Zimmertemperatur wird der Gasdruck ermittelt. Eingewogen werden je nach dem Dampfdruck 0·1 g bis 2·0 g Salz oder Salzgemisch.

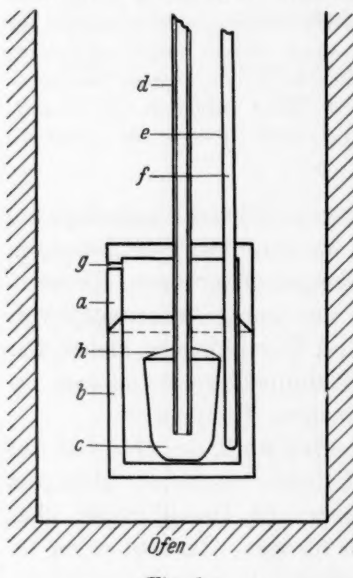


Fig. 1.

Bei jeder Temperatur und jedem Präparat werden mehrere Bestimmungen bei verschiedenen Strömungsgeschwindigkeiten ausgeführt. Die gefundenen Drucke werden in bekannter Weise auf die Strömungsgeschwindigkeit Null extrapoliert. Bei der Fehlerdiskussion werden Temperaturfehler, Gewichtsfehler, Volumfehler, Extrapolationsunsicherheit und Zeitfehler berücksichtigt. Der Zeitfehler entsteht einmal dadurch, daß der anfangs kalte Tiegel mit Salz in den heißen Ofen eingeführt wird und die ersten Stickstoffmengen demnach über ein kälteres Salz streichen, dann am Schluß des Versuches dadurch, daß nach Abstellen des Gasstromes noch Salz verdampft. In besonderen Versuchen wurde festgestellt, daß der Platintiegel mit

dem Salz in etwa 4 Minuten Ofentemperatur annimmt. Der Gasstrom wurde stets genau 3 Minuten nach Einsetzen des Tiegels angestellt. Das Ausbauen des Tiegels nach Abstellen des Gasstromes dauerte etwa 30 Sekunden. Beide Fehler wirken in entgegengesetzter Richtung. Aus allen Fehlern ergibt sich der maximale Gesamtfehler.

Bei den Versuchen mit Salzgemischen wird zunächst eine bestimmte Menge jeden Salzes eingewogen. Nach dem Versuch wird der gesamte Inhalt des Platintiegels in Wasser gelöst und auf Chlorionen titriert. Aus der Gesamtmenge an Chlorionen und dem Gewicht des Salzgemisches nach dem Versuch läßt sich die Gewichtsmenge jeden Salzes im Gemisch leicht berechnen.

Ergebnisse.

Reine Salze.

Untersucht wurden die Dampfdrucke über: *LiCl*, *NaCl*, *KCl*, *RbCl* und *CsCl*. Die vier ersten Salze waren analysenreine Präparate von Scheering-Kahlbaum. Das Caesiumchlorid wurde aus reinstem Caesiumnitrat hergestellt, das uns Herr Prof. Dr. W. A. Roth in liebenswürdiger Weise zur Verfügung gestellt hat, wofür ihm auch an dieser Stelle aufrichtigster Dank gesagt sei. Bei hygroskopischen Salzen wurden die entsprechenden Vorsichtsmaßnahmen beachtet.

LiCl.

$\log p = -7187/T + 7{\cdot}172.$

t °C	p gemessen mm	$\frac{1}{T} \cdot 10^{-4}$	$\log p$ gem.	p ber. mm	Δp mm
860	6·7 ± 0·4	8·83	0·826	6·7	± 0·0
900	10·9 ± 0·4	8·52	1·037	11·2	+ 0·3
990	30·2 ± 0·7	7·92	1·480	30·2	± 0·0

Der Bodenkörper ist flüssig.

Die von uns gemessenen Werte lassen sich durch die über der Tabelle angegebene Beziehung innerhalb der Meßgenauigkeit darstellen. Die letzten beiden Spalten der Tabelle geben die nach der Formel berechneten Drucke und die Abweichungen der berechneten Drucke von den gemessenen wieder. Im Diagramm $\log p$-$1/T$ mündet unsere Kurve ziemlich gut in die von Ruff und Mugdan[1])

[1]) O. Ruff und S. Mugdan, Z. anorg. allg. Chem. **117** (1921) 16.

bestimmte ein. Die Kurve von v. WARTENBERG und SCHULZ[1]) und von C. G. MAIER[2]) dagegen liegen unter dieser Kurve und haben eine andere Neigung.

NaCl.

$\log p = -8475/T + 7{\cdot}906$.

t °C	p gemessen mm	$\frac{1}{T} \cdot 10^{-4}$	$\log p$ gem.	p ber. mm	Δp mm
860	$2{\cdot}8 \pm 0{\cdot}3$	8·83	0·447	$2{\cdot}8_6$	$-0{\cdot}1_4$
950	$9{\cdot}2 \pm 0{\cdot}4$	8·18	0·964	9·5	$+0{\cdot}3$
990	$16{\cdot}2 \pm 0{\cdot}4$	7·92	1·209	15·8	$-0{\cdot}4$

Der Bodenkörper ist flüssig.

Der Dampfdruck über Natriumchlorid ist bereits mehrfach bestimmt worden[3]).

Die gefundenen Werte ordnen sich in zwei Gruppen: die Zahlen von RUFF und MUGDAN, von v. WARTENBERG und ALBRECHT und von FIOCK und RODEBUSH liegen im $\log p$-$1/T$-Diagramm nahe zusammen und fügen sich in eine Gerade ein, die Ergebnisse von HORIBA und BABA und C. G. MAIER liegen wiederum nahe beieinander. Die von uns gefundenen Dampfdrucke liegen sehr nahe an denen von HORIBA und BABA. Im $\log p$-$1/T$-Diagramm liegt unsere Gerade nur wenig höher und parallel zu der von HORIBA und BABA. Die Konstanten der Dampfdruckgleichung A und B werden von HORIBA und BABA zu $A = 8669$ und $B = 7{\cdot}92$ angegeben, stimmen also mit den von uns ermittelten recht gut überein. Die Konstanten für die andere Gruppe von Werten betragen dagegen nach FIOCK und RODEBUSH $A = 9419$, $B = 8{\cdot}3297$ und nach GREINER und JELLINEK $A = 9550$, $B = 8{\cdot}44$. Die Gerade dieser Gruppe verläuft demnach wesentlich steiler als unsere Gerade und die von HORIBA und BABA. Berücksichtigt man die Meßgenauigkeit bei kleinen Dampfdrucken, so kann gesagt werden, daß unsere Werte mit den neuesten, sehr sorgfältig von HORIBA und BABA gemessenen fast übereinstimmen.

---

[1]) H. v. WARTENBERG und H. SCHULZ, Z. Elektrochem. **27** (1921) 568.

[2]) C. G. MAIER, Techn. Paper 360 Dep. Int. Bur. of Mines. Washington 1925.

[3]) O. RUFF und S. MUGDAN, loc. cit. H. v. WARTENBERG und TH. ALBRECHT, Z. Elektrochem. **27** (1921) 162. E. T. FIOCK und H. RODEBUSH, J. Amer. chem. Soc. **48** (1926) 2522. S. HORIBA und H. BABA, Bull. chem. Soc. Japan **3** (1928) 11. C. G. MAIER, loc. cit. B. GREINER und K. JELLINEK, Z. physik. Chem. (A) **165** (1933) 97.

KCl.

$\log p_{mm} = -7450/T + 7{\cdot}245.$

t °C	p gemessen mm	$\frac{1}{T} \cdot 10^{-4}$	$\log p$ gem.	p ber. mm	Δp mm
860	5·0 ± 0·4	8·83	0·699	4·7	−0·3
950	14·0 ± 0·3	8·18	1·146	14·3	+0·3
990	22·4 ± 0·3	7·92	1·350	22·2	−0·2

Der Bodenkörper ist flüssig.

Der Dampfdruck über Kaliumchlorid ist bereits mehrfach bestimmt worden[1]).

Messungen kleinerer Drucke liegen von FIOCK und RODEBUSH und von HORIBA und BABA vor. Die von uns gefundenen Werte stimmen gut mit den von HORIBA und BABA gefundenen überein. Die Zahlen von FIOCK und RODEBUSH, RUFF und MUGDAN und von v. Wartenberg und ALBRECHT dagegen ergeben im $\log p$-$1/T$-Diagramm einen anderen weit steileren Kurvenverlauf. Demgemäß liegen die von uns ermittelten Konstanten der Gleichung A und B nahe bei denen von HORIBA und BABA angegebenen ($A = 8007$, $B = 7580$). Die Konstanten von FIOCK und RODEBUSH und die von GREINER und JELLINEK liegen wesentlich höher.

RbCl.

$\log p_{mm} = -7809/T + 7{\cdot}326.$

t °C	p gemessen mm	$\frac{1}{T} \cdot 10^{-4}$	$\log p$ gem.	p ber. mm	Δp mm
860	2·7 ± 0·2	8·83	0·431	2·7	± 0·0
950	8·6 ± 0·3	8·18	0·935	8·66	+ 0·06
990	14·0 ± 0·4	7·92	1·146	13·8	− 0·2

Der Bodenkörper ist flüssig.

Die Dampfdrucke über Rubidiumchlorid sind bisher zweimal bestimmt worden[2]). Jedoch beziehen sich diese Bestimmungen nur auf

---

[1]) O. RUFF und S. MUGDAN, loc. cit. H. v. WARTENBERG und TH. ALBRECHT, loc. cit. E. T. FIOCK und H. RODEBUSH, loc. cit. S. HORIBA und H. BABA, loc. cit. B. GREINER und K. JELLINEK, loc. cit. [2]) O. RUFF und S. MUGDAN, loc. cit. H. v. WARTENBERG und H. SCHULZ, loc. cit.

höhere Drucke. Die in den beiden Arbeiten gefundenen Werte ordnen sich im log p-$1/T$-Diagramm gut in eine Gerade ein. Die von uns gefundenen Zahlen liegen in diesem Diagramm ebenfalls gut auf einer Geraden. Nur hat die von uns gefundene Gerade einen weniger steilen Verlauf. Außerdem liegen die von uns gefundenen Drucke durchweg tiefer. Die Kurve mündet in den niedrigsten Wert von Ruff und Mugdan.

CsCl.

$$\log p_{mm} = -8400/T + 8{\cdot}302.$$

t °C	p gemessen mm	$\frac{1}{T} \cdot 10^{-4}$	log p gem.	p ber. mm	Δp mm
860	7·7 ± 0·3	8·83	0·887	7·7	± 0·0
950	25·6 ± 1·2	8·18	1·408	27·2	+ 1·6
990	46·0 ± 1·2	7·92	1·664	44·8	− 1·2

Der Bodenkörper ist flüssig.

Die Dampfdrucke über Caesiumchlorid sind ebenfalls bereits mehrfach bestimmt worden[1]). Die von uns gefundenen Werte stimmen gut mit denen von Fiock und Rodebush überein. Im log p-$1/T$-Diagramm fallen die Geraden fast zusammen. Die Richtung dieser Geraden verläuft jedoch ein wenig steiler als diejenige, die die Werte von Ruff und Mugdan und v. Wartenberg und Schulz verbindet.

Betrachtet man die Ergebnisse dieser Dampfdruckmessungen vom Standpunkte des periodischen Systems, so ergibt sich ein eigenartiges Bild: wie immer, fällt das Lithiumchlorid aus der Reihe der Alkalien heraus, sein Dampfdruck ist relativ hoch. Natriumchlorid hat recht geringe Dampfdrucke bei gleichen Temperaturen, Kaliumchlorid schon größere und Caesiumchlorid die größten. Eigenartigerweise fällt das Rubidiumchlorid aus dieser Reihe heraus: seine Dampfdrucke bei gleichen Temperaturen sind noch niedriger als die des Natriumchlorids.

Diese Abweichung vom periodischen System haben v. Wartenberg und Schulz und Ruff und Mugdan bei höheren Temperaturen nicht gefunden. Bei diesen Autoren steigt der gemessene Dampfdruck

[1]) O. Ruff und S. Mugdan, loc. cit. H. v. Wartenberg und H. Schulz, loc. cit. E. F. Fiock und H. Rodebush, loc. cit.

der Alkalihalogenide bei gleichen Temperaturen vom Natrium bis zum Caesium an.

Man könnte zunächst annehmen, daß das Salz verunreinigt wäre. Verunreinigungen mit anderen Alkalichloriden sind jedoch ausgeschlossen, da dann der gemessene Gesamtdruck über dem Gemisch größer sein müßte, als der des reinen Salzes. Dieses wird aus den weiter unten beschriebenen Versuchen an den Gemischen noch ersichtlich sein. Es könnte sich demnach nur um nicht flüchtige Verunreinigungen handeln. Um diese Möglichkeit beurteilen zu können, haben wir die bei höheren Temperaturen von v. WARTENBERG und SCHULZ und von RUFF und MUGDAN ermittelten Dampfdrucke im $\log p$-$1/T$-Diagramm extrapoliert und zunächst als richtig angenommen. Eine kleine Rechnung zeigt dann, daß unser Präparat mit etwa 30 Mol-% eines nicht flüchtigen Chlorids hätte verunreinigt sein müssen, um die von uns gefundenen Drucke zu geben. Das ist aber völlig ausgeschlossen. Eine Bestimmung des Verhältnisses Chlor zu Rubidium ergab, daß unser Salz recht rein war. Übrigens ergeben die aus den Zahlen der oben genannten Autoren extrapolierten Dampfdrucke für Rubidiumchlorid ebenfalls geringere Werte als für Kaliumchlorid und Caesiumchlorid.

Nach Fertigstellung der vorliegenden Arbeit erschien die Veröffentlichung von J. E. MAYER und IRMGARD HOLDEN-WINTER[1]), die die Dampfdrucke über festen Alkalichloriden gemessen haben. Extrapoliert man nach der von den Autoren angegebenen Formel auf den Schmelzpunkt (715°), so erhält man für den Dampfdruck 0·244 mm. Nach der aus unseren Messungen berechneten Formel ergibt sich für den Schmelzpunkt der Wert 0·264 mm. Auch diese gute Übereinstimmung bestätigt die von uns bestimmten Dampfdrucke. Wir müssen demnach das vom periodischen System bei tieferen Temperaturen abweichende Verhalten des Rubidiumchlorids für reell halten.

Aus den ausgeglichenen $\log p$-$1/T$-Diagrammen lassen sich die mittleren Verdampfungswärmen für das Temperaturgebiet 860° bis 990° C in üblicher Weise berechnen. Es ergeben sich die folgenden Zahlen:

---

[1]) J. E. MAYER und I. HOLDEN-WINTER, J. chem. Physics **6** (1938) 301.

Mittlere Verdampfungswärmen bei $t^{\circ}_{\text{Mittel}}$ · kcal/Mol.

Autoren	*LiCl*	*NaCl*	*KCl*	*RbCl*	*CsCl*
Eigene Werte	33·3 (925°)	39·7 (925°)	33·6 (925°)	36·3 (925°)	39·4 (925°)
Horiba, Baba	—	36·0 (951°)	32·7 (951°)	—	—
v. Wartenberg, Schulz	37·2 (1382°)	—	—	37·8 (1383°)	37·4 (1303°)
v. Wartenberg, Albrecht	—	44·3 (1439°)	40·5 (1417°)	—	—
Ruff, Mugdan	36·9 (1337°)	46·7 (1442°)	43·1 (1415°)	46·6 (1388°)	39·8 (1289°)
Fiock, Rodebush	—	43·1 (1066°)	41·7 (1006°)	—	—
Kelley[1])	39·6 (925°)	50·6 (925°)	42·2 (925°)	—	38·3 (925°)

Wie ersichtlich, weichen die von den einzelnen Autoren gefundenen Werte sehr erheblich voneinander ab, was bei den Fehlern in den Dampfdruckmessungen und der Empfindlichkeit der Rechnung gegen geringe Meßfehler nicht verwunderlich ist. Immerhin ist es bemerkenswert, daß unsere Zahlen mit den neuesten von Horiba und Baba ermittelten recht gut übereinstimmen.

Gemische mit Natriumchlorid.

Es werden Gemische von Lithiumchlorid, Kaliumchlorid, Rubidiumchlorid und Caesiumchlorid mit Natriumchlorid untersucht. Von jedem Gemisch werden aus den reinen Salzen drei Konzentrationen — 25, 50 und 75 Mol-% — hergestellt und im Ofen eingeschmolzen. Infolge der verschiedenen Dampfdrucke ändert sich die Konzentration der Schmelze während des Verdampfens. Diese Änderungen sind im allgemeinen gering. Nur beim Gemisch *CsCl*–*NaCl* und bei der höchsten Temperatur betragen sie etwa 5%.

Die Partialdrucke der Komponenten werden wiederum nach der oben geschilderten Übertrömungsmethode ermittelt. Da Einwaage der Salze und Volumen des Stickstoffes bekannt sind, muß lediglich die zurückgebliebene Menge jeden Salzes bestimmt werden. Zu diesem Zwecke wird der Rückstand gewogen und in Wasser gelöst. In der

[1]) Kelley (Contributiones to the data of theoretical Metallurgy II. U. S. Depart. inter. Bur. mines Bull. **1935**, **3835**) gibt empirisch ermittelte Formeln zur Berechnung der Verdampfungswärme an.

Lösung wird die Chlorionenkonzentration nach VOLLHARDT bestimmt. Aus dem Gewicht des Rückstandes und der Chlormenge wird die Menge der einzelnen zurückgebliebenen Salze errechnet. In den nachstehenden Tabellen werden die zu jeder Temperatur gehörenden

LiCl (A) — NaCl (B).

t °C	p_A mm	p_B mm	*P* mm	*A* (Mittel) Mol-%
860	1·1	1·9	3·0 ± 0·4	25·6
	2·2	1·0	3·2 ± 0·5	49·3
	3·7	0·7	4·4 ± 0·5	74·5
950	3·6	6·0	9·6 ± 0·6	25·7
	7·5	3·2	10·7 ± 0·6	49·2
	11·6	3·0	14·6 ± 0·6	74·4
990	6·1	10·5	16·6 ± 0·7	25·7
	12·4	6·2	18·6 ± 0·8	49·3
	21·0	2·9	23·9 ± 1·0	74·3

KCl (A) — NaCl (B).

t °C	p_A mm	p_B mm	*P* mm	*A* (Mittel) Mol-%
860	1·1	1·8	2·9 ± 0·5	25·2
	2·1	1·0	3·1 ± 0·5	49·8
	3·3	0·7	4·0 ± 0·4	74·7
950	3·1	6·5	9·6 ± 0·8	25·8
	6·2	3·5	9·7 ± 0·7	49·6
	8·9	1·9	10·8 ± 0·8	74·4
990	6·7	9·8	16·5 ± 0·7	24·3
	9·2	7·3	16·5 ± 0·7	49·5
	13·0	4·9	17·9 ± 0·7	75·9

RbCl (A) — NaCl (B).

t °C	p_A mm	p_B mm	*P* mm	*A* (Mittel) Mol-%
860	0·5	2·0	2·5 ± 0·4	26·2
	1·1	1·3	2·4 ± 0·4	50·6
	1·8	0·6	2·4 ± 0·3	24·7
950	2·0	6·4	8·4 ± 0·5	25·7
	3·7	4·5	8·2 ± 0·5	50·7
	6·0	2·2	8·2 ± 0·5	24·4
990	4·0	11·0	15·0 ± 0·8	26·0
	7·0	7·4	14·4 ± 0·8	50·8
	10·3	4·0	14·3 ± 0·8	24·3

CsCl (A) — NaCl (B).

t °C	p_A mm	p_B mm	P mm	A (Mittel) Mol-%
860	1·2	2·0	3·2 ± 0·4	26·8
	2·7	1·2	3·9 ± 0·4	47·4
	4·8	0·5	5·3 ± 0·5	72·7
950	4·6	5·8	10·4 ± 0·6	26·7
	9·6	3·2	12·8 ± 0·8	48·7
	15·8	1·8	17·6 ± 0·7	72·6
990	6·1	12·0	18·1 ± 0·8	27·7
	15·8	7·1	22·9 ± 1·0	45·8
	28·2	3·6	31·8 ± 1·1	69·4

Teildrucke, der Gesamtdruck und die Konzentration der Schmelze als Mittel zwischen Anfangs- und Endkonzentration angegeben.

Die vorliegenden Messungen wurden, wie bereits eingangs erwähnt, aus experimentellen Notwendigkeiten heraus angestellt. Immerhin wäre ein Versuch, die Ergebnisse auch theoretisch zu verwerten, von Interesse. Allerdings kann bei der relativ geringen Genauigkeit, mit der die einzelnen Teildrucke bestimmt wurden, und bei der geringen Anzahl der untersuchten Konzentrationen nur ein kaum angenähert gültiges Ergebnis erwartet werden.

Wir versuchten die Duhem-Gleichung auf die Teildrucke der Gemische anzuwenden. Die recht umständlichen, meist graphischen Auswertungen ergaben, wie erwartet, nur mangelhafte Übereinstimmung zwischen den gefundenen und berechneten Drucken. Die einzelnen Ergebnisse sollen daher hier übergangen werden. Immerhin hat es den Anschein, als ob die Duhem-Gleichung für die vorliegenden Gemische gelte. Das würde bedeuten, daß für die Dämpfe die idealen Gasgesetze gültig sind, eine Annahme, die ohne weiteres plausibel sein dürfte.

Ferner zeigt der Verlauf der Partialdruckkurven deutlich, daß sich die geschmolzenen Gemische nicht wie „ideale Lösungen“ verhalten, trotzdem sie aus chemisch sehr nahe verwandten Stoffen bestehen.

Braunschweig, Technische Hochschule, Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie. Juli 1937.

Korrektionen an den statistischen Theorien zur Erklärung der Hochelastizität von Kautschuk[1]).

Von

R. Houwink.

11. Mitteilung der Kautschuk-Stiftung, Amsterdam[2]).

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 9. 10. 38.)

Es wird bewiesen, daß die Hochelastizität nicht nur bei Stoffen mit Kettenmolekülen, sondern auch bei solchen, die dreidimensional gebaut sind, vorkommt.

Auf Grund des Molekülmodelles von Mack wird wahrscheinlich gemacht, daß das experimentelle Ergebnis von K. H. Meyer und Mitarbeitern, daß im Dehnungsbereich bis 350% die isotherme Dehnung von Kautschuk ohne Änderung der inneren Energie verläuft, anders als bisher gedeutet werden muß. Und zwar so, daß dabei positive und negative Änderungen der inneren Energie stattfinden, die sich gerade kompensieren. Erst oberhalb von 350% überwiegen die Kondensations- und Kristallisationseffekte ($dU_3 + dU_4$) über die Loslöseffekte und Verzerrungseffekte ($dU_1 + dU_2$). Diese Schlußfolgerung steht im Gegensatz zu der Aussage von K. H. Meyer, daß beim Dehnen die Attraktionskräfte keine Rolle spielen; sie ist für das tiefere Verständnis der molekularen Vorgänge bei der Dehnung von Hochpolymeren von großer Bedeutung.

1. Einführung.

Es wurden in der letzten Zeit, besonders für Kautschuk, Theorien zur Erklärung der Hochelastizität in einem gewissen Dehnungsbereich entwickelt, die sich auf die Annahme einer *statistisch wahrscheinlichsten Knäuelgestalt* gründen. Es ist unsere Absicht nachzuweisen, daß in der Auswertung dieser Theorien gewisse Abänderungen nötig scheinen, damit falsche Folgerungen vermieden werden. Wir werden hauptsächlich zu den zwei folgenden Behauptungen Stellung nehmen:

1. Daß die kautschukartige Hochelestizität immer an eine Kettenform der Moleküle geknüpft sei.

2. Daß bei der Dehnung von Kautschuk im Dehnungsbereich von 0 bis 350% keine Attraktionskräfte aufgehoben und keine Valenzwinkel verzerrt werden.

---

[1]) Auszug aus einem Vortrag für die Deutsche Kautschuk-Gesellschaft in Hamburg am 27. September 1938. [2]) Heerengracht, 182.

2. Hochelastizität und Kettenform.

Im Schrifttum[1]) wird häufig die Meinung vertreten, daß für kautschukähnliche Hochelastizität[2]) das Vorhandensein langer biegsamer Ketten unerläßliche Bedingungen sei. Deshalb sei hier betont, daß heute Strukturen bekannt sind, die hochelastische Eigenschaften zeigen, deren dreidimensionale Struktur aber außer Zweifel steht. Als Beispiel seien nur die Phenolformaldehydharze im sogenannten *B*-Zustande erwähnt, welche unter geeigneten Bedingungen bis 240% und mehr elastisch verformbar sind[3]). Für Schellack kann unter etwa gleichen Bedingungen eine elastische Dehnbarkeit von rund 180% leicht festgestellt[4]) werden. Zum Schluß sei nur an Stoffe wie vulkanisierter Kautschuk, polymerisiertes Neopren und polymerisiertes Leinöl erinnert, deren ursprüngliche Kettenstruktur durch Querverbindung in eine dreidiemensionale übergeführt worden ist[5]) und deren hochelastische Eigenschaften allgemein bekannt sind. Es wurden schon früher[4]) einige allgemeine Postulate für das Auftreten von Hochelastizität aufgestellt, deren wichtigste sind:

Hochelastizität wird besonders dann auftreten, wenn in einem Stoffe feste Bindungen neben viel schwächeren vorkommen, und wenn die Bestandteile mit Bindungen von hohem Energiegehalt beträchtliche Abmessungen besitzen (z. B. hochmolekular sind). Wir glauben mit dieser Formulierung noch immer die richtigen Vorbedingungen für die Hochelastizität zu erfassen. Auf jeden Fall ist die Begrenzung auf das Vorhandensein von Kettenmolekülen zu eng.

Eine weitere Frage ist, ob diese Hochelastizität bei dreidimensional gebildeten Stoffen den statistischen Gesetzen, auf welche wir untenstehend zurückkommen, gehorcht. Unseres Erachtens besteht im Grunde die Möglichkeit, daß, so lange die Querverknüpfung einen gewissen Grad nicht überschritten hat, auch hier die Gleichung (5) (S. 215) und die daraus zu ziehenden Schlußfolgerungen gelten werden. Man findet diesen Gedanken für Kautschuk schon von W. Kuhn ausgesprochen[6]), der die Bildung von Schwefelbrücken beim Vulka-

---

1) K. H. Meyer, G. v. Susich und E. Valkó, Kolloid-Z. **59** (1932) 208. H. Mark, Nature **141** (1938) 670. 2) Unter Hochelastizität wird eine elastische Deformierbarkeit $>1\%$ verstanden. Vgl. Schrifttum, zitiert unter Anmerkung 5. 3) R. Houwink, Trans. Faraday Soc. **32** (1936) 131. Vgl. auch Anmerkung 5. 4) R. Houwink, Kolloid-Z. **77** (1936) 183. 5) Vgl. für eine Zusammenfassung: R. Houwink, Elastizität, Plastizität und Struktur der Materie. Dresden 1938. 6) W. Kuhn, Kolloid-Z. **76** (1936) 258. Z. angew. Ch. (1938) im Druck.

nisieren als günstigen Faktor zur Behinderung der sogenannten „Makro-BROWNschen Bewegung" der Fadenmoleküle anführt. Im Zusammenhang damit sei darauf hingewiesen, daß die bis jetzt durchgeführten Versuche[1]) sich alle auf, sei es auch schwach, vulkanisierten Kautschuk beziehen.

3. Die Rolle der Attraktionskräfte bei der Dehnung von Kautschuk.

Die statistischen Anschauungen, welche zuerst von WÖHLISCH[2]) und von K. H. MEYER[3]) ausgesprochen wurden und dann von MEYERS eigenen Schule[1]) und besonders auch von MARK[4]), W. KUHN[5]) und GUTH[6]) weiterentwickelt worden sind, beruhen hauptsächlich auf folgendem experimentellem Ergebnis. Bei Temperaturerhöhung wurde in, in einem bestimmten Streckungsbereich (bis rund 350%) gedehnt gehaltenem Kautschuk, eine Spannungszunahme wahrgenommen[1]), und zwar ist

$$\sigma = cT \tag{1}$$

σ = Spannung, c = Konstante, T = abs. Temperatur.

Es läßt sich daraus die sehr wichtige Schlußfolgerung[5])[1]) ableiten, daß bei der isothermen Dehnung von Kautschuk:

$$\left(\frac{dU}{dl}\right)_T = 0, \tag{2}$$

$$\left(\frac{dA}{dl}\right)_T = -T\left(\frac{ds}{dl}\right)_T, \tag{3}$$

wo U = innere Energie, A = äußere Arbeit, l = Länge, s = Entropie.

Dies sagt also aus, daß bei der isothermen Dehnung keine Zunahme der inneren Energie stattfindet, und daß die zugeführte Energie nur eine Entropieabnahme bewirkt.

Hierauf weiterbauend schloß MEYER[1]), daß deswegen bei der isothermen Dehnung von Kautschuk (im Gegensatz zu Metallen und dergleichen Stoffen) die potentielle Energie sich nicht ändere; es sollen demgemäß keine Attraktionskräfte aufgehoben und keine Valenzwinkel verzerrt werden.

Besonders diese Schlußfolgerungen bezüglich der Nichtaufhebung von Attraktionskräften sind es, zu denen wir im Nachfolgenden

---

1) K. H. MEYER und C. FERRI, Helv. chim. Acta **18** (1935) 570. Vgl. für neuere ausgedehnte Untersuchungen V. HAUK und W. NEUMANN, Z. physik. Chem. (A) **182** (1938) 285. 2) E. WÖHLISCH, Verh. physik.-med. Ges. Würzburg (N.F.) **51** (1926) 53. 3) K. H. MEYER und Mitarbeiter, Kolloid-Z. **59** (1932) 208. 4) H. MARK, loc. cit. 5) W. KUHN, loc. cit. 6) E. GUTH und H. MARK, Mh. Chem. **65** (1934) 93.

Stellung nehmen möchten. Unsere Einwände gründen sich hauptsächlich darauf, daß man — im Gegensatz zu der Annahme von W. Kuhn[1]) — keine unbeschränkt freie Drehbarkeit der $C-C$-Atome bei den Kautschukketten voraussetzen darf. Zu diesem Zweck sei z. B. auf das Molekülmodell von Mack[2]) hingewiesen, das in Fig. 1 dar-

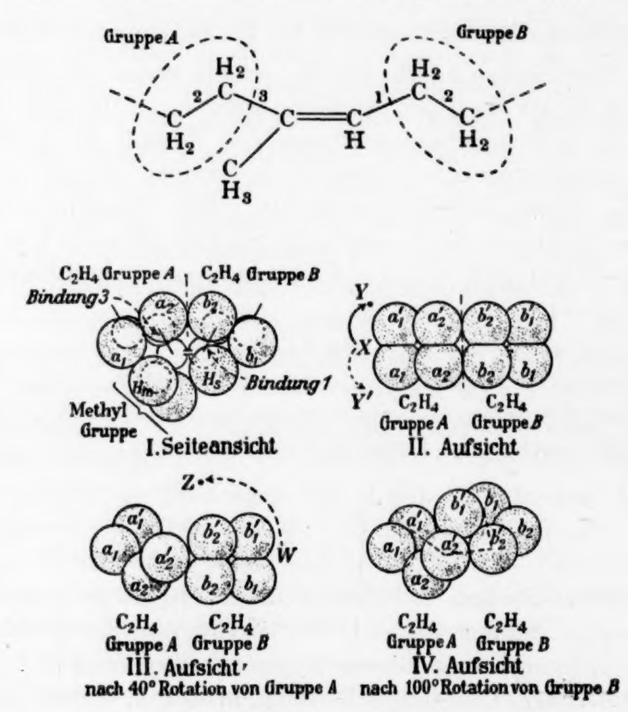


Fig. 1. Molekülmodell für Kautschuk nach Mack.

I zeigt das gedehnte, IV das kontrahierte Molekül. Nur um die Bindungen 1 und 3 soll Rotation stattfinden. C_2H_4-Gruppe A rotiert 40° um Bindung 3. C_2H_4-Gruppe B rotiert 100° um Bindung 1. Die A-Gruppe dient als B-Gruppe für die nächste $C-C$-Doppelbindung in der Kette.

gestellt ist. Der grundsätzliche Unterschied gegenüber anderen häufig im Schrifttum zu findenden Modellen ist, daß den H-Atomen eine ganz andere Raumerfüllung zugeteilt wird, welche sich besonders in der Drehbarkeit auswirkt[3]). Deswegen bleibt nur die freie Drehbar-

[1]) W. Kuhn, loc. cit. [2]) E. Mack jr., J. Amer. chem. Soc. **56** (1934) 2757. Eine Zusammenfassung findet sich auf S. 216 bis 219 des in Anmerkung **5**, S. 210, zitierten Buches. [3]) Diese Vorstellung scheint für organische Stoffe im allge-

keit um die mit (1) und (3) bezifferten Rotationsachsen möglich. Auf diese Weise läßt sich schon eine Molekülverlängerung von 300 bis 400% nur infolge der Rotation erklären[1]). Für uns ist besonders wichtig, daß MACK, ausgehend von der Verdampfungswärme von normalem Hexan (C_6H_{14}) die Loslösungsarbeit eines Grammatoms Wasserstoff von der Kohlenwasserstoffoberfläche zu 500 cal berechnet. Infolge der obenerwähnten Rotation werden bei der Dehnung drei $H-H$-Kontaktstellen losgelöst, und es würde daher die potentielle Energie des Systems $[(dU_1/dl)_T$ in Gleichung (4)] um 1500 cal für jedes Grammolekül Isopren (68 g) zunehmen.

Wenn man dieses MACKsche Modell adoptiert, ergibt sich sofort eine zweite Ursache zur Aufspeicherung von innerer Energie $[(dU_2/dl)_T$ in Gleichung (4)], und zwar infolge von Verzerrung von Valenzverbindungen, gerade weil in diesem Modell die unbeschränkt freie Drehbarkeit fehlt. Es ist schwer, hierüber jetzt schon etwas Quantitatives mit Sicherheit auszusagen; bereits MEYER und FERRI (loc. cit.) haben auf diesen Effekt hingewiesen, ihn aber als relativ unbedeutend angesehen.

Als dritte Möglichkeit zur Aufspeicherung von innerer Energie, aber jetzt im negativen Sinne bei der Dehnung, sei auf die Vergrößerung der Zahl von $H-H$-Kontakten zwischen benachbarten Molekülen hingewiesen. Es ist dieser Effekt, der schon von MACK als Kondensation bezeichnet wurde und den wir in Formel (4) mit $(dU_3/dl)_T$ andeuten wollen. Daneben[2]) besteht dann noch die Möglichkeit zur Kristallisation, wenn die orientierten und (teilweise) kondensierten Moleküle in das Kristallgitter einschnappen; $(dU_4/dl)_T$ in Formel (4). Es werden hierbei 10 cal pro g Kautschuk frei. In der KUHNschen Terminologie[3]) könnte man sagen, daß die Mikro-BROWNsche Bewegung nicht bei der Kondensation, sondern erst bei der Kristallisation aufhört. Die relative Oberflächenvergrößerung bei der Molekülentrollung nach MACK wird sowohl die Kondensation wie die Kristallisation fördern.

Eine Frage von prinzipieller Bedeutung ist, ob diese Kondensations- und Kristallisationseffekte schon im Dehnungsbereich bis 350%

meinen richtig, weil man hier mit homöopolar gebundenem Wasserstoff zu tun hat, dem — gemeinsam mit dem Kohlenstoff — ein extra negatives Elektron zukommt. Vgl. für ähnliche Modelle: H. A. STUART, Physik. Z. 35 (1934) 990.

[1]) E. MACK jr., loc. cit. [2]) Wir verdanken diese scharfe Unterscheidung einem Gespräch mit Dr. J. HOEKSTRA. [3]) W. KUHN, loc. cit.

eine Rolle spielen, was von MEYER und auch von KUHN verneint wird, hauptsächlich auf Grund von röntgenographischen Untersuchungen[1]).

Dagegen sei bemerkt, daß unseres Erachtens die Röntgenographie nicht hinreichend verfeinert ist, um in diesen Fragen zu entscheiden. Im Röntgendiagramm eines Stoffes mit regellos verteilten Kristalliten werden die Ringe nur dann scharf abgebildet, wenn der Kristallitdurchmesser zwischen 10^5 und 10^2 Å liegt[2]). Sind die Teilchen kleiner als 10^2 Å, dann werden die Linien schon breiter. Besonders wichtig ist in dieser Beziehung, daß TRILLAT[3]) schon bei einer Dehnung von 100% mittels Elektronenbeugung deutliche Punktdiagramme feststellen konnte, die eine regelmäßige Anordnung orientierter Moleküle nachweisen. Das gebildete Gitter zeigte die Perioden 8·1 Å (Faserachse) und 12·4 Å, welche mit den auf röntgenographischem Wege bei höherer Dehnung festgestellten Kristallperioden übereinstimmt. Es wurde außerdem angezeigt, daß diese regelmäßigen Bereiche noch nicht im ungedehnten Präparat vorhanden waren.

Es ist daher wahrscheinlich, daß schon bestimmte Ketten winzige Kristallite bilden [$(dU_4/dl)_T$ in Gleichung (4)], z. B. Zwillinge oder Drillinge, die sich vielleicht nur an einzelnen Punkten berühren, während das Röntgendiagramm noch auf eine völlig amorphe Struktur hindeuten würde.

Zusammenfassend sei betont, daß man unter Voraussetzung des nach unserer Meinung in der Hauptsache annehmbaren MACKschen Molekülmodelles ohne weiteres schon vier verschiedene Möglichkeiten zur Änderung der inneren (potentiellen) Energie bei der isothermen Dehnung nachweisen kann. Es wird nun die Aufgabe sein, diese Schlußfolgerung mit dem experimentellen Befund, daß keine Änderungen der inneren Energie stattfinden [Gleichung (2)], in Einklang zu bringen.

Wir gehen dabei von der Annahme aus, daß die schon erwähnten Änderungen der inneren Energie U_1, U_2 usw. tatsächlich auftreten.

Einfachheitshalber wollen wir weiter annehmen, daß beim Kautschuk nur vier dU/dl-Terme in Frage kommen, obgleich die Möglichkeit noch weiterer besteht. So nimmt GRIFFITH[4]) eine Rotations-

---

1) K. H. MEYER und C. FERRI, loc. cit. V. HAUK und W. NEUMANN, loc. cit.
2) U. DEHLINGER, Z. Metallkde **23** (1931) 147. R. BRILL, Erg. techn. Röntgenkde **2** (1931) 115. 3) J. J. TRILLAT, Kolloid-Z. **69** (1934) 384. 4) T. R. GRIFFITH, Canad. J. Res. **10** (1936) 486. Vgl. Anmerkung **5**, S. 210.

energie der Kette als Ganzes an; auch für andere Stoffe als Kautschuk dürfte die eingeführte Beschränkung nicht immer gelten.

Für die isotherme Dehnung von Kautschuk schreiben wir daher:

$$\sum\left(\frac{dU}{dl}\right)_T = \left(\frac{dU_1}{dl}\right)_T + \left(\frac{dU_2}{dl}\right)_T + \left(\frac{dU_3}{dl}\right)_T + \left(\frac{dU_4}{dl}\right)_T \tag{4}$$

Zunahme	Zunahme	Abnahme	Abnahme
der potentiellen Energie infolge von			
Rotation	Valenz-verzerrung	Konden-sation	Kristalli-sation

und aus den erwähnten[1]) Versuchen geht hervor: im Dehnungsbereich 0 bis 350%:

$$\left(\frac{dU_1}{dl}\right)_T + \left(\frac{dU_2}{dl}\right)_T = -\left(\frac{dU_3}{dl}\right)_T - \left(\frac{dU_4}{dl}\right)_T \tag{5}$$

und im Dehnungsbereich oberhalb von 350%:

$$\left(\frac{dU_1}{dl}\right)_T + \left(\frac{dU_2}{dl}\right)_T < -\left(\frac{dU_3}{dl}\right)_T - \left(\frac{dU_4}{dl}\right)_T. \tag{6}$$

Man kann also sagen, daß schwach vulkanisierter Kautschuk ein Stoff ist, der dadurch gekennzeichnet ist, daß (zufälligerweise) im Dehnungsbereich zwischen 0 und 350% und im Temperaturgebiet von $-60°$ bis rund $+80°$ C die Gleichung (5) gültig ist, während bei größerer Dehnung die Gleichung (6) in Kraft tritt.

Es kann jetzt die Frage gestellt werden, warum in einem bestimmten Dehnungsbereich die positiven $(dU/dl)_T$-Effekte die negativen gerade kompensieren. Zur Beantwortung dieser Frage möchten wir darauf hinweisen, daß die Kondensations- und die Kristallisationseffekte dU_3 und dU_4 einer gedehnten Isoprengruppe in der Theorie von MACK erst dann auftreten werden, wenn vorher die Gruppe entrollt worden ist.

Jeder dU_1-Wert von 1500 cal/Mol wird also, wenn man dU_2 vernachlässigt (siehe oben), einem bestimmten negativen $(dU_3 + dU_4)$-Wert entsprechen. Es wird also je entrollter Isoprengruppe 1500 cal an Kondensations- und Kristallisationswärme freiwerden. Um die größer werdenden Werte von $\left(\frac{dU_3}{dl}\right)_T + \left(\frac{dU_4}{dl}\right)_T$ bei Dehnung oberhalb von 350% in Gleichung (6) zu erklären, läßt sich anführen, daß, wenn praktisch alle Isoprengruppen entrollt worden sind und die Ketten infolge der fortschreitenden Dehnung sich näher berühren, die Kristallisationsmöglichkeit besonders groß sein wird.

[1]) K. H. MEYER und C. FERRI, loc. cit. V. HAUK und W. NEUMANN, loc. cit.

Durch obenstehende Theorien wäre auch verständlich, daß bei der Dehnung bis 350% das Volumen konstant bleibt; in erster Näherung kann man sagen, daß $\frac{dV}{dl} \sim \frac{dU}{dl}$ sein wird, und so lange $\sum \frac{dU}{dl} = 0$ bleibt, ist dies auch von $\sum \frac{dV}{dl}$ annähernd zu erwarten.

Wegen der Tatsache, daß oberhalb von 350% Dehnung die innere Energie bei der Dehnung abnimmt, betonen MEYER und FERRI[1]) ausdrücklich, daß auch jetzt attraktive Kräfte keine Rolle spielen können, weil sonst die innere (potentielle) Energie zunehmen müßte. Dieser Aussage wurde obenstehend schon entgegengehalten, daß bei der Dehnung sehr wohl attraktive Kräfte ausgehoben werden können (dU_1); die Energieabnahme (dU_4) infolge der jetzt sehr stark eintretenden Kristallisation überwiegt aber die daraus folgende Energiezunahme.

Für andere Hochpolymere werden die Verhältnisse, unter welchen die Gleichungen (5) bzw. (6) gelten, anders liegen, je nachdem die Werte für U_1, U_2, U_3, U_4 (und vielleicht noch U_5 usw.) anders sind. Für Polyvinylacetat z. B. scheinen die Gültigkeitsbedingungen für (5) bei rund 200% und 50° C anzufangen[2]), bei Cellulose und Derivaten[3]) ist es fraglich, ob die Bedingungen für (5) überhaupt existieren.

Abschließend sei ausdrücklich betont, daß man die Energieänderungen dU_1, dU_2 usw. keineswegs als die Ursachen der elastischen Rückfederung von Kautschuk betrachten darf. Die rücktreibende Spannung ist eine Folge der erniedrigten Entropie, sonst müßten in (5) und in (6) die $(U_1 + U_2)$-Werte größer sein als die $(U_3 + U_4)$-Werte. Unsere Betrachtungen wurden nur deswegen entwickelt, um einen klaren Begriff vom Molekülmodell und seiner Änderung bei der Dehnung zu erhalten, was ohne richtigen Einblick in die dabei auftretenden Energiefragen kaum möglich scheint.

---

[1]) K. H. MEYER und C. FERRI, loc. cit. [2]) L. MISCH und L. PICKEN, Z. physik. Chem. (B) **36** (1937) 398. [3]) K. H. MEYER und W. LOTMAR, Helv. chim. Acta **19** (1936) 68.

Amsterdam, 5. Oktober 1938.

Glimmlichtelektrolyse. IX[1]).

Über die apolare Knallgasbildung als Folge der Entstehung metastabiler Wassermolekeln.

Von

Alfons Klemenc und Gerhard Heinrich.

(Mit 4 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 5. 10. 38.)

Die apolare Knallgasbildung bei der Glimmlichtelektrolyse (G.E.) ist einer näheren Untersuchung unterzogen worden. Es ist zur Bildung das Auftreten von metastabilen Molekelarten nicht zu kurzer Lebensdauer im Glimmfleck notwendig. Von den drei in Betracht gezogenen Molekelarten ist die metastabile (angeregte) H_2O-Molekel diejenige, unter deren Zugrundelegung die experimentellen Erfahrungen noch am einfachsten verstanden werden. Die Entfernung der festen Wand vom Glimmfleck beeinflußt das Ausmaß der Knallgasbildung. Um diesen Einfluß systematisch zu verfolgen, ist ein Elektrolysengefäß, bestehend aus einer Kugel verwendet worden, bei dem der Glimmfleck in dessen Mitte oder in der Basismitte der entsprechenden Kalotten auf der Elektrolytlösung steht. Das Ausmaß der Knallgasbildung in den verschiedenen Zonen der Kugel entsprach den Erwartungen.

Das Ergebnis wird durch eine rechnerische Behandlung der im Kugelgefäß vorwaltenden physikalischen Vorgänge, welche sich dem eigentlichen chemischen Zerfall vorlagern, überprüft. Aus dem Glimmfleck diffundieren die metastabilen Molekeln (Diffusionskonstante D, Desaktivierungskonstante k), welche beim Auftreffen an die Wand zu Knallgas zerfallen. Qualitativ folgt unter diesem Gesichtspunkt volle Übereinstimmung mit den Beobachtungen.

1. Die Glimmlichtelektrolyse (G.E.) wird durch einen beachtenswerten apolaren Vorgang begleitet, welcher darin besteht, daß sich neben den polar entwickelten Gasen stets auch Knallgas bildet. Dieser apolare Vorgang ist zunächst nicht besonders berücksichtigt worden, da er mit den polaren und sonstigen apolaren Vorgängen in der Lösung nicht direkt zusammenzuhängen braucht. Es haben sich jedoch in den letzten Arbeiten Anzeichen ergeben, welche doch darauf hinweisen, daß das Ausmaß dieses apolaren Vorganges, der Knallgas-

---

[1]) I. Z. Elektrochem. **20** (1914) 485. II. Z. physik. Chem. **130** (1927) 378. III. Z. physik. Chem. (A) **154** (1931) 385. Z. Elektrochem. **37** (1931) 742. IV. Z. physik. Chem. (A) **166** (1933) 343. V. Z. physik. Chem. (B) **27** (1935) 359. VI. Z. physik. Chem. (A) **179** (1938) 1. VII. Z. physik. Chem. (A) **182** (1938) 91. VIII. Z. physik. Chem. (B) **40** (1938) 252.

bildung, mit dem Ausmaß des gesamten Vorganges in der Lösung irgendwie zusammenhänge (Abh. V, VI). Je größer der gesamte Umsatz in der Lösung ist, um so geringer ist der simultane apolare Vorgang der Knallgasbildung und umgekehrt. Dieses Verhalten fordert, die Vorgänge näher kennenzulernen, welche zur Knallgasbildung führen.

Das grundsätzlich hervortretende der G.E. ist die immer auftretende Überschreitung des FARADAY-Äquivalentes, d. h. der polare Effekt kann durch den apolaren bis zum 40fachen Betrage (z. B. bei der Chlorsäure) überholt werden. Es ist natürlich offensichtlich, daß man nach einem möglichst einfachen Primärvorgang suchen wird, der für den apolaren Vorgang maßgebend sein soll. Es bleibt wohl kaum etwas anderes übrig, als diesen Vorgang an die Molekel H_2O zu verlegen und ihn für die vorwaltenden apolaren Vorgänge verantwortlich zu machen. Der Strom der G.E. stellt eine Energie zur Verfügung, mit deren Hilfe eine große Zahl von chemischen und physikalischen Vorgängen an der H_2O-Molekel sich abspielen können, welche zu besonders chemisch reaktionsfähigen Produkten führen. Sehen wir von geladenen Partikeln vollständig ab, so können Sauerstoffatome, Wasserstoffatome und die Hydroxylgruppe (OH) in Betracht kommen. Es soll damit nicht gesagt werden, daß den geladenen Molekeln und Atomen für das Zustandekommen chemischer Reaktionen im System der G.E. keine Bedeutung zukommt. Wir müssen nur die geladenen Partikel vorderhand gegenüber den physikalisch und chemisch leichter faßbaren Stoffen in den Hintergrund stellen und ihnen Rollen zuschreiben, die in den Primärreaktionen liegen, welche zu übersehen schwieriger sein wird.

Freier Sauerstoff ist bei Entladungen in einer Wasserdampfatmosphäre, wenn überhaupt, nur in sehr geringer Konzentration feststellbar[1]). Es ist deshalb bemerkenswert, daß bei der G.E. Sauerstoff in großer Menge apolar auftritt, und zwar in dem apolar gebildeten Knallgas. Es kann daher kaum zweifelhaft sein, daß die Quelle für die Knallgas liefernde Molekelart in dem auf der Elektrolytlösung stehenden Glimmfleck liegen wird. Ferner besteht noch die Möglichkeit, daß

[1]) W. H. RODEBUSH und M. H. WAHL, J. chem. Physics 1 (1933) 696; ferner O. OLDENBERG, loc. cit., S. 274.

In diesem Zusammenhang ist es von Bedeutung zu bemerken, daß bei der G.E. verdünnter Elektrolytlösung Ozon nicht auftritt, oder höchstens in minimalster Konzentration.

angeregte, metastabile (energiereiche) Produkte entstehen. Unter diesen haben wir bisher dem energiereichen Wasser H_2O^* besondere Bedeutung zugeschrieben, ohne vorerst die noch anderen Molekelarten, z. B. die Quasimolekel O_2H, zu berücksichtigen. Als Quelle für diese und andere Molekelarten wollen wir, wie eben betont, den Glimmfleck ansehen, in welchem ja, relativ zu der Glimmlichtsäule, die größte Energie- und größte H_2O-Konzentration sich ausbilden kann.

Diese einzelnen Bestandteile sind nach ihren besonderen chemischen Reaktionen, die sie in den wässerigen Elektrolyten hervorbringen, zu erkennen. Bezüglich des apolaren Wasserstoffes und Sauerstoffes scheinen die bisher besonders an verdünnter Schwefelsäure vorgenommenen Untersuchungen zu einem ersten Abschluß gekommen zu sein. (Siehe das Verzeichnis der Arbeiten S. 217.)

Dies ist jedoch nicht der Fall für das Hydroxyl, die energiereiche Wassermolekel und andere noch in Betracht kommende Molekelarten.

Das Auftreten des Hydroxyls bei elektrischen Entladungen in Wasserdampf ist schon lange bekannt[1]), und auch unter den Bedingungen der G.E. bildet sich das Hydroxyl, das im Glimmfleck in Emission leicht nachzuweisen ist. In der Elektrolytlösung haben wir die Bildung des Hydroperoxydes (so weit dieses nicht durch Verseifung der Peroxyschwefelsäure entsteht) dem Hydroxyl zuzuschreiben, welches durch Rekombination $OH + OH \rightarrow H_2O_2$ entsteht. Wie gezeigt worden ist[2]), findet diese Reaktion, über die heute schon eine reiche Literatur vorliegt, an der mit flüssiger Luft gefüllten Gefäßwand statt. In der Anordnung der G.E. ist man gezwungen diese Rekombination auch in der wässerigen Lösung anzunehmen (siehe Abh. V, S. 373).

Es ist möglich, daß die in der wässerigen Phase der Elektrolytlösung gebildeten Stoffe auch durch andere Molekelarten entstehen. Dies ist vorerst sehr schwierig zu entscheiden. Wir haben nun einmal zu untersuchen, inwieweit für die Knallgasbildung solche Wasserstoff und Sauerstoff enthaltende Molekeln in Betracht kommen. Unter den

---

[1]) Einige Literaturstellen siehe K. F. Bonhoeffer und T. S. Pearson, loc. cit.; I. K. Dixon und W. Steiner, Z. physik. Chem. (B) **17** (1932) 348.

[2]) W. H. Rodebush, J. physic. Chem. **41** (1937) 283. W. H. Rodebush und M. H. Wahl, loc. cit. W. H. Rodebush, C. W. Wende und R. W. Campbell, J. Amer. chem. Soc. **59** (1937) 1924. G. E. Kemball, J. chem. Physics **5** (1937) 310. Ferner G. J. Lawin und F. B. Stewart, Proc. Nat. Acad. Sci. U. S. A. **15** (1929) 829 und die Ausführungen von O. Oldenberg, J. chem. Physics **3** (1935) 266.

Bedingungen der G.E. ist die Entstehung von angeregten Wassermolekeln H_2O^* von Hydroxylmolekeln (OH) und schließlich von O_2H-Molekeln möglich, auf die Rücksicht zu nehmen wäre.

In dieser Richtung unternommene Versuche haben uns gezeigt, daß für die Knallgasbildung die feste nasse Wand eine hervorragende Rolle spielt. Wie bereits in der Abh. V, S. 366 ausgeführt worden ist, kann die Knallgasmenge um ein vielfaches gesteigert werden, wenn die Stelle des aufsitzenden Glimmfleckes mit einem nahen Glaszylinder umgeben wird. Diese experimentelle Anordnung kann nun entsprechend verwendet werden, um einige Hinweise zu erhalten, welche von den genannten drei Molekelarten hauptsächlich für die Knallgasbildung anzusehen ist.

Wie schon oft betont, müssen diese besonderen Molekelarten eine beschränkte Lebensdauer haben. Kennt man diese, von der betreffenden Molekel, so kann man, da, wie gezeigt wird, sich ein Diffusionsvorgang physikalisch vorlagert, aus der bekannten Beziehung für das mittlere Verschiebungsquadrat $\overline{\Delta x} = \sqrt{2Dt}$ die Entfernung der Wand vom Glimmfleck so weit wählen, daß die Zersetzung solcher Molekeln unter Knallgasbildung sehr stark vermindert wird.

Die Lebensdauer einer metastabilen Wassermolekel H_2O^* ist natürlich nicht bekannt. Sie müßte, wenn sie von gleicher Größenordnung wäre wie die anderer metastabiler Molekelarten, etwa 10^{-2} bis 10^{-3} Sekunden betragen.

Über die Lebensdauer des Hydroxyls ist man etwas orientiert. K. F. Bonhoeffer und T. G. Pearson[1]) geben dafür $^1/_{300}$ Sekunde, E. Gaviola und R. W. Wood[2]) $^1/_{100}$ Sekunde an. O. Oldenberg[3]) findet in einer sorgfältigen Untersuchung die Lebensdauer von etwa $^1/_8$ Sekunde in einer späteren Mitteilung[4]) wird $^1/_4$ Sekunde angegeben.

Über die Quasimolekel HO_2 stehen ebenfalls eine Reihe von Untersuchungen zur Verfügung[5]). Berücksichtigt man Versuchsergebnisse von W. H. Rodebush (loc. cit.), welche eindringlich auf

---

[1]) K. F. Bonhoeffer und T. G. Pearson, Z. physik. Chem. (B) **14** (1931) 1.
[2]) E. Gaviola und R. W. Wood, Philos. Mag. **6** (1928) 1202. [3]) O. Oldenberg, J. chem. Physics **3** (1935) 265. [4]) O. Oldenberg, J. physic. Chem. **41** (1937) 293. [5]) J. R. Bates, J. Amer. chem. Soc. **55** (1933) 426. Siehe auch K. F. Bonhoeffer und P. Harteck, Grundlagen der Photochemie. Leipzig 1933. S. 261. Ferner die oben auf S. 219 angegebene Literatur.

eine Existenz der genannten Molekel hinweisen, so kann man für ihre Lebensdauer etwa 30 Sekunden veranschlagen.

Wie man sieht, haben die drei in Betracht gezogenen Molekelarten eine sehr verschiedene Lebensdauer, so daß es möglich sein müßte, sie auf dem vorgezeichneten Wege zu erfassen.

Unter den Bedingungen der G.E. ist die Entstehung von HO_2 wohl möglich. Namentlich im Kathodenfall bildet sich ja polar im Glimmfleck Sauerstoff O_2, welcher sich mit dem atomaren Wasserstoff, der nach der Reaktion $H_2O = H + OH$ an gleicher Stelle entsteht, zur Quasimolekel vereinigen könnte. Die auf diese Weise entstehende Menge könnte natürlich maximal nur der polar entwickelten Sauerstoffmenge o_c entsprechen, d. h. die apolar sich bildende Knallgasmenge müßte eigentlich eine polar gebundene werden, was durchaus nicht der Fall ist. Dazu kommt noch, daß auch im Anodenfall apolare Knallgasbildung vorhanden ist (Abh. V, Tabelle S. 362), wo eine ebenso günstige Möglichkeit zur Bildung für HO_2 nicht in gleicher Weise vorhanden ist. Übrigens findet sich, wie schon O. Rodebush ausführt, HO_2 nur in einer Gasmischung $2\, H_2 + O_2$, welche elektrische Entladung passiert, nicht aber bei Verwendung von Wasserdampf. Also auch in dieser Beziehung scheint eine Bildung der Molekeln OH_2 bei der G.E. nicht sehr bedeutungsvoll zu sein. Wir werden deshalb diese Molekelart ausschließen müssen.

Für das Hydroxyl ergibt sich als Diffusionskoeffizient schätzungsweise, wenn man ihn dem Selbstdiffusionskoeffizient des Wasserdampfes gleichsetzt:

$$D_{OH} \approx 1{\cdot}3\, \eta/\varrho = 13$$

(Temperatur 30°, Druck 10 mm). Beträgt nun die Lebensdauer $^1/_8$ bis $^1/_4$ Sekunde, so findet man für den mittleren Diffusionsweg (beginnend im Glimmfleck) $\overline{\Delta x} = 1{\cdot}8$ bis $2{\cdot}5$ cm/Sekunde. Wählt man demnach Gefäße, deren Wände um ein Vielfaches dieser Länge vom Glimmfleck entfernt sind, so wäre damit das Hydroxyl als Produzent für das Knallgas weitgehend ausgeschlossen. Dies läßt sich natürlich sehr leicht ausführen und alle bisher verwendeten Anordnungen zur G.E. haben mindestens genannte Entfernungen gehabt.

Daß die zwei Molekelarten für die Knallgasbildung nicht besonders in Betracht zu ziehen sind, ergibt sich noch aus dem Folgenden. Durch Hinzufügung von Wand kann die Knallgasbildung willkürlich in weiten Grenzen geändert werden. Dies ist nur möglich, wenn sie eine Molekel zerstört, in welcher das Verhältnis Wasser-

stoff/Sauerstoff = 2/1 beträgt. Wenn man nicht besondere Annahmen über den Mechanismus der homogenen Reaktionsfolge der zwei Molekelarten OH und O_2H machen will, so scheiden sie also in dieser Hinsicht aus.

Es bleibt demnach von den drei Molekelarten die metastabile Molekel H_2O^* übrig, wenn man ihr nur eine entsprechende lange Lebensdauer zuschreibt. Man kann dann die in dem System der G.E. apolar vonstatten gehenden Reaktion am einfachsten deuten. In dieser Arbeit werden weitere experimentelle Beobachtungen und Berechnungen zu erbringen sein, welche mit der Annahme, Bildung metastabiler Wassermolekeln, nicht im Widerspruch stehen.

2. Experimentelles und Ergebnisse.

1. Bei der G.E. ist das Auftreten des Bandenspektrums des Hydroxyls in Emission feststellbar[1]). Diese ist natürlich im Glimmfleck am stärksten, und hier ist sie auch von uns nach besonderen

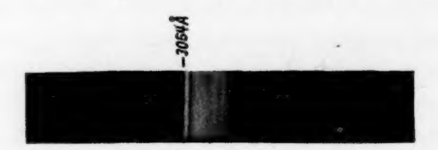


Fig. 1. Bandenspektrum der Hydroxylgruppe im Glimmfleck. Durch den Elektrolyten von unten, senkrecht zur Glimmfleckscheibe, aufgenommen.

Gesichtspunkten aufgenommen worden. Über die apparative Anordnung, welche zur Aufnahme gedient hat, wird später zu berichten sein (mit Heinz Milleret). In der Fig. 1 ist eine entsprechende Aufnahme zu sehen.

2. In der Abh. V ist bereits gezeigt, daß die Wand eine sehr starke Vermehrung der Knallgasbildung zur Folge hat. In einer neuerlichen Untersuchungsreihe mit entsprechenden Verbesserungen der experimentellen Anordnung ist dieser Effekt wieder untersucht worden. Es wurden zwei kleine Gasglocken (Durchmesser 14 und 28 mm, Höhe 22 mm) verwendet, welche auf der Metallelektrode zentrisch verschiebbar befestigt waren. Sie hatten am oberen Teil fünf Löcher (Durchmesser 3 mm) für das Entweichen der gebildeten Gase. Die Entfernung der Elektrode von der Elektrolytoberfläche

[1]) W. R. Cousins, Z. physik. Chem. (B) 4 (1929) 440.

betrug nur 2 mm, wodurch ein besonders ruhiger gleichmäßiger Glimmfleck erzielt wird.

In der Tabelle 1 sind die Ergebnisse zusammengestellt. Apparat Abh. VI. Elektrolyt 2 norm. H_2SO_4, 200 cm³ Lösung, Strom 60 mA; Anode im Gasraum, Entfernung von der Elektrolytlösung 2 mm, Temperatur 8° C, Dauer der Elektrolyse 25 Minuten.

Tabelle 1.

Glocken-durchmesser mm	Stellung des unteren Glockenrandes gegen die Oberfläche der Elektrolytlösung über mm	eintauchend mm	o_c	s_1 H_2O_2	s_2 H_2SO_5	s_3 $H_2S_2O_8$	S %	Knallgas a cm³ (0° C, 760 mm Hg)	a %
keine Glocke	—	—	5·2	3·9	8·2	3·0	293	48	65
14	3	—	5·3	4·6	8·5	3·2	288	62	70
14	—	3	5·2	4·3	5·2	2·5	230	157	85
14	—	7	5·5	3·5	4·9	5·9	258	119	83
28	3	—	4·9	4·3	7·5	2·2	281	60	68
82	—	3	5·1	4·7	7·3	2·1	280	98	76

In der vorletzten Reihe ist die Volumenmenge Knallgas (a) in der letzten der perzentuelle Anteil des Knallgases (% a) in der gesamten an der Anode (im Kathodenfall) entwickelten Gasmenge angegeben. Unter o_c steht die coulometrisch entwickelte Menge Sauerstoff. Man sieht, daß zwischen diesen Werten und denen von a kein Zusammenhang bestehen kann (siehe oben S. 221).

Auffallend ist es, daß der Effekt der Glocke als Wand erst dann voll zur Geltung kommt, wenn sie ganz in die Lösung eintaucht. Dieses Verhalten ist nicht klar. Es wäre möglich darin einen Hinweis zu sehen, daß die aktiven Molekeln unter einem kleinen Raumwinkel gegen die Flüssigkeitsoberfläche aus dem Glimmfleck diffundieren. Ob dies so ist, kann aus der gegebenen Versuchsanordnung nicht entschieden werden. Es ist auch möglich, daß es sekundäre Folgen sind, welche sich durch geänderte Gasbewegung in der unmittelbaren Umgebung der Elektrode (des Glimmfleckes) einstellen, wenn die relativ enge Glasglocke angebracht wird. Man bemerkt, daß der Einfluß der Wand mit Zunahme der Entfernung abnimmt. Bei einer G.E. unter gewöhnlichen Bedingungen ist es demnach die Wand des Apparates selbst, welche für das Ausmaß der beobachteten Knallgasmenge in Betracht kommt.

Die Länge des Glimmbogens, die durch die Entfernung der Metallelektrodenspitze von der Elektrolytlösung gegeben ist und die damit zusammenhängende Ausdehnung der Glimmfleckscheibe, spielen für den Knallgaseffekt eine untergeordnete Rolle. Es ist nur insofern ein Einfluß vorhanden, als mit abnehmender Bogenlänge eine Zunahme der Knallgasmenge festzustellen ist. Man hat den Eindruck, als ob auch die im Gasraum befindliche Elektrodenwand eine Rolle spiele, was natürlich zu erwarten wäre. Die Versuche sind in dieser Richtung noch nicht weitergeführt worden. Jedenfalls muß man, um vergleichende Ergebnisse in den einzelnen Versuchen zu erhalten, die gleiche Elektrode, mit gleich weiter Distanz von der Elektrolytlösung verwenden, was auch stets der Fall gewesen ist. Aber auch unter diesen Vorsichtsmaßnahmen schwanken die Werte für das Knallgas, wie schon häufig hervorgehoben, erheblich.

3. Weitere Untersuchungen.

Die Abhängigkeit der gebildeten Knallgasmenge von der Wandentfernung muß nach mehreren Richtungen untersucht werden, da auf diese Weise neue Gesichtspunkte für den Mechanismus der G.E. zu gewinnen wären (siehe oben S. 219 bis 222).

Vorzugsweise aus experimentellen Gründen war es daher notwendig, die G.E. in einem großen Kugelgefäß auszuführen, womit leicht eine übersichtliche Änderung der Wandentfernung des Glimmfleckes zu machen ist. Durch die große Elektrolytmenge war es ferner gewährleistet, daß Störungen durch die in der Lösung (2 norm. H_2SO_4, dieser Elektrolyt ist allein verwendet worden) gebildeten Reaktionsprodukte nicht zu erwarten war. Auch auf Grund der schon oft angegebenen Erfahrung (Abh. VI, S. 12), daß die Knallgasmenge von dem Ausmaß der in der Lösung vor sich gehenden Reaktion abhängt, war es besonders bei der untersuchten Elektrolytlösung notwendig, diese durch Verwendung einer großen Lösungsmenge praktisch unverändert während der Elektrolyse zu halten. In der Wahl eines großen Gefäßes waren auch Störungen durch Erwärmung, welche vom Glimmfleck und von der Elektrode im Gasraum ausgeht, gemildert, da der zu erwärmende Raum und die Kühlfläche ganz beträchtlich sind.

Der Apparat. Die Form des verwendeten Kugelgefäßes ist aus der Fig. 2 zu ersehen, in welcher auch weitere Einzelheiten abzulesen sind. Das große Gefäß stand in einer großen mit einem Überlauf

versehenen und mit Eiswasser gekühlten Glaswanne. Oben wurde es mit einer wasserdurchflossenen Bleispirale gekühlt, welche zur Berieselung des Gefäßes kleine Löcher enthielt. Kugeldurchmesser 200 mm. Die Lösungsmengen waren demnach stets groß, Volumen der Kugel 4 Liter.

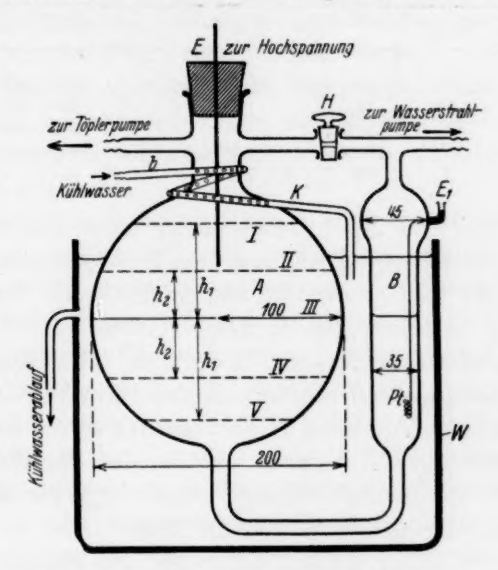


Fig. 2. Vorrichtung zum Studium des Wandeinflusses auf die apolare Knallgasbildung. *A* Raum für die G.E., *B* Flüssigkeitselektrode (stets als Kathode, *Pt* Platinelektrode), *E* Elektrode im Gasraum, *H* ist während der Elektrolyse geschlossen, *K* Bleischlange mit Öffnungen zur Berieselung; *I*, *II*, *III* und *IV*, Lage der gewählten Oberflächen der Elektrolytlösung $h_1 = 75$ mm, $h_2 = 50$ mm, geben die Entfernungen der Oberflächen von der Oberfläche *III* der Kugelmitte an.

Die Versuche sind nach der gewöhnlichen Arbeitsweise durchgeführt. Der Elektrodenabstand von der Flüssigkeitsoberfläche war stets 10 mm, Elektrode aus Nickeldraht. Die entwickelten Gase werden von der automatisch wirkenden TOEPLER-Pumpe gesammelt und dann analysiert.

In der folgenden Tabelle 2 sind die Ergebnisse zusammengestellt. Unter % *a* stehen die bei der angegebenen Lage der Oberfläche der Lösung erhaltenen Werte im Kubikzentimeter (red.) für Knallgas. Unter (% Oxydation)$_g$ (siehe Abh. IV, V) steht der Wert

$$(\%\ \text{Oxydation})_g = \frac{100\, S_g}{o_c} = \frac{o_c + b/2 + d/4}{o_c},$$

er gibt ungefähr die in der 2 norm. Schwefelsäure erhaltene Oxydation an. Seine in der Tabelle 2 angegebene Aufeinanderfolge entspricht der von % *a*.

Das allgemeine Bild, welches in der Tabelle zu sehen ist, entspricht den Erwartungen. In der Zone I ist die Wand dem Glimmfleck am nächsten, die hier in der Mitte der Kalotte entstehenden

Tabelle 2.

Elektrolyt 2 norm. H_2SO_4, Strom 60 mA, Stromdichte ≈ 0·04 A/cm², Dauer 25 Min., Temp. 11° C, Druck 11 mm *Hg*.

Zone	% *a*	(% Oxydation)$_g$
I	43; 18(?); 43; 33; 44	370; 620(?); 515; 440; 555
II	16; 18;	340; 410
III	7; 2·6	504; 444
IV	8; 3; 5; 8·5; 3(?); 4; 3·5	370; 400; 340; 320; 480(?); 385; 314
V	21; 27; 30; 24	217; —; 202; 282

Molekeln H_2O^* haben unter allen folgenden Zonen den kleinsten Diffusionsweg um zur Wand zu gelangen. Tatsächlich bildet sich hier auch die größte Menge Knallgas. Wenn wir die Lösungsmenge vermindern, also zu Zone II kommen, so entfernt sich die Wand vom Glimmfleck und in der Zone III ist diese am entferntesten davon, entsprechend erhöht sich der Diffusionsweg und die Knallgasmenge nimmt von Zone II zu Zone III weiter ab. In der Zone IV und in der Zone V nähert sich wieder die Wand dem Glimmfleck, die Diffusionswege werden kürzer und wir sehen, daß tatsächlich die Knallgasausbeute von der Zone III an wieder zunimmt.

Dieses schöne Spiel läßt sich natürlich nur an einem Kugelgefäß beobachten, und dies war auch ein weiterer Grund, warum es gewählt worden ist. Man sieht, beginnend mit der Zone I, fällt die Knallgasmenge mit zunehmendem Radius der Elektrolytfläche und erreicht beim Radius 100 mm in der Zone III ein Minimum. Dann steigt der Wert wieder in der Richtung zur Zone V an.

Es ist ferner bedeutungsvoll, feststellen zu können, daß in den entsprechenden Zonen (gleiche Entfernung von der Kugelmitte) I und V, ferner II und IV, die Knallgasmenge nicht gleich groß ist, in den Zonen über der Kugelmitte sind die Werte stets höher als in den entsprechenden unter derselben.

Wenn man im Glimmfleck die Entstehung metastabiler H_2O-Molekel annimmt, so ist rein qualitativ dieses Verhalten verständlich. Aus dem Glimmfleck diffundieren die gebildeten H_2O^*-Molekel in den Kugelraum, ihre beschränkte Lebensdauer bewirkt es, daß nur ein Bruchteil den Weg bis zur Wand unverändert zurücklegen kann. Der restliche Teil zerfällt (desaktiviert) nach der Gleichung

$$H_2O^* \rightarrow H_2O + \text{Energie}$$

zu gewöhnlichen Wassermolekeln.

In der verwendeten Kugel ist der Weg bis zur Wand von Zone zu Zone verschieden. Es ist auch ungefähr einzusehen, warum in den entsprechenden Zonen die Knallgasmenge nicht gleich sein kann; in diesen ist eben die Länge des Diffusionsweges entsprechend verschieden, wie man dies aus der Fig. 2 sofort ablesen kann.

Man findet demnach, daß die experimentellen Ergebnisse, welche in der besonders gewählten Versuchsanordnung gewonnen werden, wieder am einfachsten verstanden werden, wenn man die Bildung metastabiler H_2O-Molekeln annimmt.

Dieses Ergebnis wollen wir noch weiter stützen. Das eben festgestellte qualitative Ergebnis müßte sich auch rechnerisch ergeben, wenn wir Bildung, Verhalten und Zerfall dieser metastabilen Molekel durch ein physikalisches Bild erfassen, wie sich dieses bei der G.E. finden müßte. Wir denken uns den Glimmfleck durch einen Punkt[1]) in der Mitte der Flüssigkeitsfläche festgelegt. In diesem Anregungszentrum entstehen metastabile (angeregte) Wassermolekel, welche aus dem Bereich des Glimmfleckes in den Gasraum und in die Lösung diffundieren. Für den Diffusionsvorgang in dem Gasraum haben wir das allgemeine Ficksche Gesetz anzuwenden. Die Molekeln desaktivieren sich nach der Gleichung für eine monomolekulare Reaktion:

$$-d[H_2O^*]/dt = k[H_2O^*],$$

sobald sie den Ort ihrer Entstehung verlassen. Wir nehmen nun an, alle metastabilen H_2O-Molekeln, sobald sie an die feste Wand treffen, zerfallen zu Knallgas, jedoch nicht jene, welche an die Flüssigkeitsoberfläche oder in die Lösung gelangen[2]). Dies wären die einfachen physikalischen Bedingungen, unter denen wir das oben gegebene qualitative Bild rechnerisch finden müßten.

4. Auswertung.

Wir betrachten unter den gegebenen Bedingungen den stationären Zustand der G.E., bei welchem also, während im Mittelpunkt der Flüssigkeitsfläche in der Kugel der Glimmbogen aufsitzt, pro Zeiteinheit eine gewisse Menge Knallgas sich bildet und abgesaugt wird.

Man betrachtet die in ein Volumenelement pro Sekunde durch die Begrenzungsflächen zufolge des Konzentrationsgefälles ein-

[1]) In Wirklichkeit ist es eine Scheibe. Abh. VIII, S. 259. [2]) In der Lösung selbst kann unter den gewöhnlichen Umständen niemals eine Gasentwicklung beobachtet werden, die Annahme bezieht sich deshalb nur auf den Flüssigkeitsfilm unter dem Glimmfleck. Siehe Abh. VII.

tretende Menge angeregter Wassermolekel gemäß Fig. 3. Nach dem FICKschen Gesetz ist die in der x-Richtung durch die vordere und rückwärtige Seitenfläche $dy\ dz$ eintretende Menge:

$$-dy \cdot dz \cdot D \frac{\partial c}{\partial x} + dy \cdot dz \cdot D \left[\frac{\partial c}{\partial x} + \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} dx\right] = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} dx \cdot dy \cdot dz,$$

wobei c die Konzentration und D die Diffusionskonstante für die metastabilen Molekel H_2O^* bedeuten. Analoge Ausdrücke ergeben sich für die parallel zur y- und z-Achse eintretenden Mengen. Die gesamte, pro Zeiteinheit in das Volumelement eintretende Stoffmenge ist daher gleich:

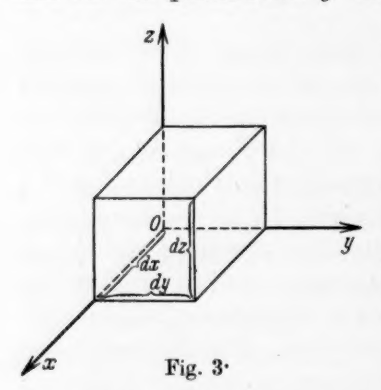


Fig. 3.

$$D\left[\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial z^2}\right] dx \cdot dy \cdot dz.$$

Sie muß für den stationären Zustand gleich sein der im Volumelement pro Zeiteinheit zerfallenden Molekelmenge, die, wenn k die Zerfallskonstante bedeutet, gleich

$$k \cdot c \cdot dx \cdot dy \cdot dz$$

ist. Die das Problem beherrschende Differentialgleichung lautet also, wenn man durch $dx \cdot dy \cdot dz$ kürzt:

$$D\left[\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial z^2}\right] = k \cdot c, \tag{1}$$

oder, wenn man zur Abkürzung setzt:

$$k/D = \varkappa. \tag{2}$$

$$\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} = \varkappa \cdot c. \tag{1a}$$

Alle metastabile Wassermolekeln, die eine zum Anregungszentrum exzentrisch gelegene Kalotte erreichen, zerfallen nun zu Knallgas, und dieses wird nach Voraussetzung abgesaugt. Die exzentrische Kalotte hat also überhaupt keine Rückwirkung auf die sich ausbildende Konzentrationsströmung, und diese besitzt demnach kugelförmige Symmetrie mit dem Anregungszentrum als Mittelpunkt. Legt man das Koordinatensystem durch das Anregungszentrum 0, so hat ein beliebiger Punkt mit dem Abstand r von 0 die Koordinaten x, y, z und es gilt:

$$r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}. \tag{3}$$

Aus (3) folgt:

$$\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} = \frac{\partial^2 c}{\partial r^2} \frac{x^2}{r^2} + \frac{\partial c}{\partial r} \frac{r^2 - x^2}{r^3}. \tag{4}$$

Analog gebaute Gleichungen ergeben sich für $\partial^2 c/\partial y^2$ und $\partial c^2/\partial z^2$. Summiert man diese drei Gleichungen, so erhält man unter Verwendung von (3):

$$\frac{\partial^2 c}{\partial x^2}+\frac{\partial^2 c}{\partial y^2}+\frac{\partial^2 c}{\partial z^2}=\frac{d^2 c}{dr^2}+\frac{2}{r}\frac{dc}{dr}. \tag{5}$$

Rechts kann man totale Differentialquotienten schreiben, weil r die einzige unabhängige Variable ist. Aus (5) und (1a) folgt:

$$\frac{d^2 c}{dr^2}+\frac{2}{r}\frac{dc}{dr}-\varkappa c=0. \tag{1b}$$

Führt man:

$$\varrho=\sqrt{\varkappa}\, r \tag{6}$$

als neue Variable ein, so erhält man aus (1b) und (6):

$$\frac{d^2 c}{d\varrho^2}+\frac{2}{\varrho}\frac{dc}{d\varrho}-c=0. \tag{1c}$$

Setzt man in (1c) für:

$$c\varrho=u, \tag{7}$$

so folgt aus (1c) und (7):

$$\frac{d^2 u}{d\varrho^2}-u=0. \tag{1d}$$

Die allgemeine Lösung von (1d) lautet:

$$u=Ae^{\varrho}+Be^{-\varrho}. \tag{8}$$

Aus (8), (7) und (6) folgt:

$$c=\frac{1}{\sqrt{\varkappa}\, r}\left[Ae^{\sqrt{\varkappa}\, r}+Be^{-\sqrt{\varkappa}\, r}\right]. \tag{9}$$

Die Lösung muß so beschaffen sein, daß für $r=0$, $c=\infty$ und für $r=\infty$, $c=0$ gelten soll. Dies ist nur möglich für $A=0$. Setzt man ferner für

$$\frac{B}{\sqrt{\varkappa}}=B_1,$$

so erhält man:

$$c=\frac{B_1}{r}e^{-\sqrt{\varkappa}\, r}. \tag{10}$$

Zur Berechnung von B_1 verwenden wir die Feststellung, daß im Anregungszentrum pro Zeiteinheit n_0 angeregte Molekeln entstehen und ausgesendet werden.

Die Zahl der Molekeln dn, die durch das senkrecht zu r gelegene Flächenelement do pro Sekunde hindurchtritt, ist nach dem Fick-schen Gesetz:

$$dn=-D\frac{dc}{dr}do. \tag{11}$$

Die durch eine Halbkugel vom Radius r hindurchtretende Molekelzahl ist also:

$$n=-D\frac{dc}{dr}2r^2\pi. \tag{12}$$

Aus (10) und (12) folgt:

$$n = 2\pi D B_1 \left[e^{-\sqrt{\varkappa} r} + r\sqrt{\varkappa} e^{-\sqrt{\varkappa} r}\right]. \tag{13}$$

Es muß nun aber nach dem Vorhergehenden gelten: $\lim\limits_{r \to 0} n = n_0$, dies gibt, auf (13) angewandt:

$$n_0 = 2\pi D B_1 \lim_{r \to 0}\left[e^{-\sqrt{\varkappa} r} + r\sqrt{\varkappa} e^{-\sqrt{\varkappa} r}\right] = 2\pi D B_1,$$

und daraus folgt:

$$B_1 = \frac{n_0}{2\pi D}. \tag{14}$$

Aus (10) und (14) ergibt sich also:

$$c = \frac{n_0}{2\pi D} \frac{e^{-\sqrt{\varkappa} r}}{r}, \tag{15}$$

wodurch die Konzentrationsverteilung bestimmt ist.

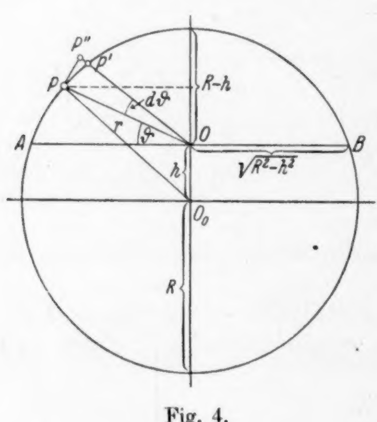


Fig. 4.

Um die Zahl der an der Kalotte AB ankommenden Molekel zu berechnen, überlegt man an Fig. 4, daß das durch Rotation des Bogens PP' um die Achse OO_0 entstehende Oberflächenelement genau so viele Molekel Knallgas erzeugt, wie das durch Rotation von PP'' entstehende fiktive Oberflächenelement. Die Zahl dn der letzteren berechnet sich nach dem Fickschen Gesetz zu:

$$dn = -D\frac{dc}{dr} \cdot 2\pi r^2 \cos\vartheta \, d\vartheta. \tag{16}$$

Dieser Ausdruck ist nun zwischen den Grenzen $r = \sqrt{R^2 - h^2}$ und $r = R - h$ zu integrieren. Ferner folgt aus dem cos-Satz, angewendet auf das Dreieck O_0OP:

$$\sin\vartheta = \frac{R^2 - h^2 - r^2}{2rh}. \tag{17}$$

Aus (17) ergibt sich:

$$\cos\vartheta \, d\vartheta = -\left[\frac{R^2 - h^2}{r^2} + 1\right]\frac{dr}{2h}. \tag{18}$$

Führt man (18) in (16) ein und integriert zwischen den angegebenen Grenzen, so erhält man unter Verwendung von (15):

$$n = -\frac{n_0}{2h}\left[\int\limits_{\sqrt{R^2-h^2}}^{R-h} e^{-\sqrt{\varkappa} r}\left(\frac{R^2 - h^2}{r^2} + \sqrt{\varkappa}\,\frac{R^2 - h^2}{r} + 1 + \sqrt{\varkappa} r\right) dr\right]. \tag{19}$$

(19) läßt sich durch Verwendung der partiellen Integration sogar in geschlossener Form integrieren und man erhält schließlich:

$$n = \frac{n_0}{h}\left[e^{-\sqrt{\varkappa}(R-h)}\left(R + \frac{1}{\sqrt{\varkappa}}\right) - e^{-\sqrt{\varkappa(R^2-h^2)}}\left(\sqrt{R^2-h^2} + \frac{1}{\sqrt{\varkappa}}\right)\right]. \quad (20)$$

Die Gleichung gibt in der Tat die oben gefundenen qualitativen Ergebnisse wieder. Wie man sich leicht überzeugen kann, erhält man den Maximalwert für das Knallgas, wenn $R = h$ ist, dann beträgt $n = n_0$. Wenn h abnimmt, vermindert sich der Wert für n und dieser erreicht in der Umgebung $h = \pm 0$ ein Minimum. Unterhalb der Mitte für negative Werte von h steigt der Wert für n, um für $R = -h$ den maximalen Wert in dieser unteren Kugelhälfte, nämlich

$$n = \frac{n_0}{R\sqrt{\varkappa}}\left[1 - \frac{R\sqrt{\varkappa}+1}{e^{2R\sqrt{\varkappa}}}\right] \approx \frac{n_0}{R\sqrt{\varkappa}} \qquad R\sqrt{\varkappa} \gg 1 \quad (21)$$

zu erhalten. Ferner zeigt sich, daß an den entsprechenden Zonen oberhalb und unterhalb der Kugel $|+h| = |-h|$ die n-Werte nicht gleich sein können. Stets ist

$$n_{+h} > n_{-h},$$

was auch experimentell gefunden wird.

So kommen wir auch nach diesem Wege auf Grund des physikalischen Modells zu dem Ergebnis, daß die experimentelle Deutung richtig sein wird, wenn man im Glimmfleck die Entstehung einer metastabilen Molekelart annehmen, welche vorzugsweise an der Gefäßwand Zersetzung zu Knallgas erfährt.

Diese metastabilen Molekeln identifizieren wir mit den metastabilen Wassermolekeln, für welche wir angenommen haben, daß sie an der festen Wand, nicht aber an der Flüssigkeitsoberfläche, in deren innigster Berührung sie ja entstehen dürften, zerstört werden. An der Flüssigkeitsoberfläche der Elektrolytlösung zerfällt die metastabile Molekel nach der Gleichung S. 226, wenn sie mit reaktionsfähigen und anderen Molekeln zusammentrifft. Wir haben ja in der Abh. VI angenommen, daß bei Verwendung von Chlorsäure als Elektrolyt die Chlorsäuremolekel beim Zusammentreffen mit der metastabilen Wassermolekel unter deren Desaktivierung zerfällt und so die hier beobachtete besonders große Überschreitung des FARADAY-Äquivalentes eine Erklärung findet.

Die Endgleichung (20) kann jedoch nicht dazu verwendet werden, um die Konstante k für die Desaktivierung, die besonders inter-

essieren wird, zu bestimmen. Die Experimente sind hierzu noch zu roh ausgeführt, ferner aber muß man bedenken, daß zwischen dem Glimmfleck und der Gefäßwand ein nicht unbeträchtliches Temperaturgefälle besteht, welches (wenn es nicht durch Kunstgriffe beseitigt wird) eine weitere komplizierte Rechnung erfordern wird.

Herrn Dr.-Ing. Hans Kalisch haben wir für die experimentellen Untersuchungen, welche er diesem Gebiete gewidmet, auch an dieser Stelle unseren besonderen Dank auszudrücken.

Herrn Direktor Ing. R. Beron der Städtischen Elektrizitätswerke Wien schulden wir wieder für die Unterstützungen, die er uns zuteil werden ließ, tiefsten Dank.

Wien, Institut für Anorganische u. Analytische Chemie der Techn. Hochschule.

Bücherschau.

K. Zeiger, Physikochemische Grundlagen der histologischen Methodik. (Wiss. Forschungsber., Naturwiss. Reihe. Herausgegeben von R. Ed. Liesegang. Bd. 48.) Dresden und Leipzig: Theodor Steinkopff 1938. XI, 202 S. 14.— RM.

Während in den histologisch-technisch ausgerichteten Hand- und Hilfsbüchern gewöhnlich nur Gebrauchsanweisungen der verschiedenen Methoden zu entnehmen sind, werden hier die histologischen Techniken vom kolloidchemischen Standpunkt aus besprochen, und damit wird eine Zusammenfassung unter einem einheitlichen Gesichtspunkt angestrebt. Aus diesem Anlageplan ergeben sich Vorzüge und Nachteile, die eben in der Sache selbst begründet liegen und die Verf. auch offen zutage treten läßt.

Die sich darbietende Fülle des Stoffes ist in folgenden Kapiteln prägnant und zwanglos angeordnet: Nach einer kurzen Abgrenzung des Gebietes (Kap. I Einführung) werden das Wesen, die wirksamen Faktoren und die auftretenden Veränderungen bei der Fixation eingehend beleuchtet (Kap. II Fixation und Nachbehandlung); im Anschluß daran werden der Färbevorgang und deren Erklärungsmöglichkeiten besprochen (Kap. III Das Wesen des Färbevorganges, Kap. IV Färbung fixierter Präparate). Es folgen einige besondere Techniken wie Metallimprägnationen (Kap. V Metallimprägnationen), Schnittveraschung, chromolytische Verfahren, Nuclealreaktion u. a. (Kap. VI Zur histochemischen Methodik). Zum Schluß (Kap. VII Vitale Färbung) werden Anwendungsmöglichkeiten der vitalen Färbung für morphologische und physiologische Untersuchungen und die verschiedenen Theorien zur Permeabilität, Farbstoffspeicherung, vitale Kernfärbung und elektive Vitalfärbungen behandelt.

Es ist bei dem noch so jungen Forschungszweig verständlich, daß nicht etwa ausschließlich gesicherte Tatsachen in allen Kapiteln mitgeteilt werden. Sowohl nach der eingehenden Schilderung der Vorgänge bei der Fixierung als auch bei den Grundfragen der histologischen Färbung oder bei der Erörterung der die Vitalfärbung beherrschenden Faktoren muß eingestanden werden, daß wir, eine allgemeine, alles umfassende Erklärung der verschiedenen Vorgänge zu geben, noch weit entfernt sind. Der Wert des Buches liegt aber gerade darin, daß es einerseits eine Übersicht der bisher geleisteten Arbeit vermittelt und die dabei eingeschlagenen Wege aufzeigt, andererseits aber die Probleme herausschält und damit die weitere Richtung weist. In dieser Sichtung des Materials, die die Literatur bis in die letzte Zeit berücksichtigt, war oft ein klares Wort der Kritik unumgänglich. Davon Gebrauch zu machen, scheut Verf. sich auch nicht, wie z. B. in der (allerdings durchaus berechtigten — der Ref.) Kritik der v. Möllendorffschen Niederschlags- und Durchtränkungsfärbung, Begriffe, die trotz allem immer noch mitgeführt werden. Nicht immer allerdings tritt die Meinung des Verf. als solche in Erscheinung, obgleich sie für den mit dem Stoff Vertrauten oft nicht zu verkennen ist.

Das Buch wendet sich in der Art der Darstellung und den Anregungen mehr an die Forscher, die bereits eine Übersicht über Teile des hier bearbeiteten Gebietes

besitzen als an diejenigen, die eingeführt zu werden wünschen. Hier stellt es eine bedeutsame Zusammenfassung dar, auf die alle künftigen Untersuchungen zwangläufig zurückgreifen werden. Bedauerlich ist nur, daß auf jegliche Illustrierung des Behandelten verzichtet wurde. *M. Gersch.*

P. Erasmus, Über die Bildung und den chemischen Bau der Kohlen. Schriften aus dem Gebiet der Brennstoff-Geologie, Heft 12. Stuttgart: Verlag F. Enke 1938. 121 S. Format: Lex 8⁰. Brosch. 10.— RM.

Die Arbeit des im Jahre 1936 tödlich verunglückten Verfassers wurde von dem neuen Herausgeber der Schriftenreihe aus dem Gebiet der Brennstoff-Geologie, W. Gothan, zur Veröffentlichung gebracht, obwohl in ihrem ersten chemischen Teil manche Behauptungen zu einer kritischen Stellungnahme Anlaß geben mögen. Zweifellos stellt die Schrift vor allem in ihrem den Hauptumfang ausmachenden geologischen Teil, auf dessen Bearbeitung R. Potonié wesentlichen Einfluß genommen hat, eine interessante Zusammenfassung über das umstrittene Problem der Bildung und des chemischen Baus der Kohlen dar.

Der Verfasser lehnt die von Franz Fischer und Schrader aufgestellte Lignintheorie, nach der bei der Bildung der Humuskohlen vor der Inkohlung ein bevorzugter biologischer Abbau der Zellulose stattgefunden haben soll, mit der Begründung ab, daß unter der Oberfläche lebender Moore praktisch die Bakterien keine Rolle mehr spielen, da in der obersten Schicht Kohlenhydrate in kleiner Menge zu Säuren oxydiert werden, die das gesamte andere Pflanzenmaterial vor weiterer Zersetzung bewahren.

Als Endergebnis faßt der Verfasser zusammen, „daß die ganze Pflanze die Kohle liefert. Kohlen aus den verschiedensten Ausgangsmaterialien, wie Lignin und Cellulose, sind gleich. Die Bildung der Humusgesteine verläuft rein ‚chemisch', während die Bildung der Faulschlammgesteine von biologischen Reaktionen begleitet ist". Der Verfasser glaubt bewiesen zu haben, daß natürliche und von ihm im Laboratorium hergestellte künstliche Kohlen chemisch gleich sind, und daß die Inkohlung in der Natur so verläuft, wie er es bisher auf Grund von Versuchen erwartet hat. Völlig unhaltbar ist allerdings die mehrfach geäußerte Ansicht, daß die für die Umwandlungsreihe Cellulose—Huminsäure—Braunkohle—Steinkohle näherungsweise berechenbaren Wärmetönungen einen Anhalt über die Umwandlungsgeschwindigkeit in der Natur geben könnten. *H. Koch.*

K. Weber, Inhibitorwirkungen. Eine Darstellung der negativen Katalyse in Lösungen. (Die chemische Analyse. Herausgegeben von W. Böttger. XL. Bd.) Stuttgart: Ferdinand Enke 1938. XII, 191 S. 32 Abb. im Text. 24 Tabellen. Geh. 16.60 RM, geb. 18.20 RM.

Das erste Drittel des Buches behandelt die Fluorescenzlöschung in Lösungen, die folgenden Abschnitte: Hemmung photo-chemischer Reaktionen, Hemmung von Autoxydationen, Hemmung thermischer Reaktionen, andere Inhibitorwirkungen (bei der Elektrolyse, beim Becquerel-Effekt), wobei der Abschnitt Hemmungen von Autoxydationen ein weiteres Drittel des Buches einnimmt. Dadurch, daß der Fluorescenzlöschung im Rahmen eines Buches über Inhibitoren ein so hervorragender Platz eingeräumt ist, wird trotz aller einschränkenden Bemerkungen im Text der Eindruck erweckt, als sei die Desaktivierung angeregter

Zustände der Hauptgrund für die Wirkungsweise der Inhibitoren. So wenig man heute im allgemeinen geneigt sein wird, dieser Ansicht beizupflichten, so muß man doch zugeben, daß die häufigen Parallelen zwischen Fluorescenzlöschung und Inhibitorwirkung, auf die der Verfasser hinweist, alle Aufmerksamkeit verdienen.

Das Buch enthält eine große Menge reaktionskinetisch interessanten Materials; der selbständige Forscher wird von seiner Lektüre großen Gewinn haben.

K. F. Bonhoeffer.

F. Haurowitz, Fortschritte der Biochemie. III. Teil. 1931 bis 1938. (Wissenschaftliche Forschungsberichte. Naturwissenschaftliche Reihe. Herausgegeben von R. E. Liesegang. Bd. XLIX.) Dresden und Leipzig: Theodor Steinkopff 1938. XI, 167 S. 3 Abb. im Text. Geh. 12.— RM., geb. 13.— RM.

Auf 150 Seiten wird in gedrängter Weise über die Fortschritte der biochemische Forschung in den Jahren 1931 bis 1938 berichtet. Das Ziel des Verfassers, alle wertvollen Arbeiten wirklich zu berücksichtigen, ist nach dem Eindruck des Referenten in recht vollkommener Weise erreicht worden. Bei der Fülle des zu bewältigenden Materials blieb naturgemäß für die einzelnen Arbeiten wenig Raum, und oft mußte ein kürzerer Hinweis genügen. Auf diese Weise ist ein — vielleicht im Zusammenhange nicht sehr lesbarer — aber sehr nützlicher Führer durch die neueste biochemische Literatur entstanden, der auch dem Physikochemiker viel interessantes Tatsachenmaterial vermittelt. *K. F. Bonhoeffer.*

Grimsehls Lehrbuch der Physik. 8. Aufl. Neubearbeitet von R. Tomaschek. Bd. II, Tl. 1. (Elektromagnetisches Feld und Optik.) Leipzig und Berlin: B. G. Teubner 1938. 866 S. 1209 Abb. im Text, 1 Titelbild, 1 farbige Tafel. Geb. 26.— RM.

Mit dem Erscheinen des vorliegenden Bandes liegt das ursprünglich von Grimsehl stammende Lehrbuch der Physik in völliger Neubearbeitung durch Tomaschek als dreibändiges Werk vor. Es ist das große Lehrbuch der Physik, das von einem einzelnen bearbeitet ist und bei einem Preis von knapp 60.— RM. für die drei Bände auch noch hin und wieder von einem einzelnen — und nicht bloß von Instituten und Bibliotheken — gekauft werden wird und das schließlich auch noch von einzelnen ganz durchstudiert werden wird.

Das experimentelle Tatsachenmaterial ist in dem ganzen Werk in den Vordergrund gestellt und in breiter Vollständigkeit behandelt. Es wird durch eine große Zahl von Abbildungen veranschaulicht, die allein schon das Durchblättern der Bände zu einem Vergnügen machen. Die theoretische Behandlung kommt dabei nicht zu kurz. Auch neueste Dinge sind gut hereingearbeitet. *M. Czerny.*

K. W. F. Kohlrausch, Der Smekal-Raman-Effekt. Ergänzungsband 1931 bis 1937. (Struktur und Eigenschaften der Materie. Herausgegeben von F. Hund und H. Mark, Bd. XIX.) X, 288 S. 27 Abb. im Text. Berlin: Julius Springer 1938. Geb. 25.60 RM.

Das allgemein bekannte Kohlrauschsche Buch, das schon wenige Jahre nach der Entdeckung des Raman-Effektes einen ersten Überblick über die damit gewonnenen Erkenntnisse gab, findet in dem vorliegenden Band seine Ergänzung

und Weiterführung auf den heutigen Stand der Forschung. Der Inhalt des Buches trägt der Tatsache Rechnung, daß der stürmischen Entwicklung der ersten Jahre nunmehr eine Periode ruhigerer Arbeit gefolgt ist, in der auch mehr Zeit für die exakte Durchdringung des Stoffes bleibt. Einer ausführlichen Darstellung der Theorie der Molekülschwingungen und des RAMAN-Effektes ist daher ein großer Teil des Inhaltes gewidmet. Sowohl die Auswahl- und Polarisationsregeln, die sich aus der Molekülsymmetrie ergeben, als auch die üblichen Ansätze für die innermolekularen Kräfte sind eingehend besprochen und in einer leicht lesbaren Form dargestellt. Über die experimentelle Technik hat der neue Band dem früheren wenig hinzuzufügen, da hier nur geringere Fortschritte zu verzeichnen sind. Demgegenüber wäre der Bericht über die neueren Experimentaluntersuchungen äußerst umfangreich geworden, wenn der Verfasser sich nicht darauf beschränkt hätte, im wesentlichen nur eine Art Führer durch die erschienene Literatur zu geben. Für die Verläßlichkeit dieser Führung bürgt allein schon der Name des Verfassers, dessen eigene Verdienste um die Erschließung des neuen Forschungsgebietes ja allgemein bekannt sind. Durch ein sorgfältiges Literaturverzeichnis und recht ausführliche Register wird die Verwendbarkeit des Buches noch erhöht.

Man darf wohl mit Recht annehmen, daß das Erscheinen des Ergänzungsbandes von denen begrüßt werden wird, die RAMAN-Untersuchungen vornehmen, sowie von dem weit größeren Kreis derer, die an ihren Ergebnissen interessiert sind. *Th. Förster.*

W. A. Wooster, A text-book on crystal physics. Cambridge, University press 1938. 15 s net.

In diesem Lehrbuch der Kristallphysik, das für Studierende bestimmt ist, denen die Grundlagen der Physik, Mathematik und Kristallographie bereits bekannt sind, behandelt der Verfasser die Probleme unter Zugrundelegung der Tensorrechnung. Die stark mathematische Sprache wird manchem Naturwissenschaftler die Lektüre des Buches erschweren. Hat er sich jedoch mit den Grundlagen der Tensorrechnung, die in der recht umfangreichen Einleitung ausführlich erörtert werden, vertraut gemacht, so wird ihm das Buch viel Nutzen und Anregungen bringen. Der Verfasser bringt sowohl die Probleme der klassischen Kristallphysik als auch die bedeutsamen Fortschritte aus der neuesten Zeit.

Die Hauptabschnitte sind:

Die Anwendung der Tensorrechnung in der Kristallphysik;
Thermische Ausdehnung und plastische Deformation;
Thermische und elektrische Leitfähigkeit;
Magnetische und elektrische Induktion;
Einige Probleme aus der Kristalloptik;
Piezoelektrizität, Pyroelektrizität;
Elastizität.

Man erkennt aus dieser kurzen Inhaltswiedergabe, daß es sich beim vorliegenden Buch eher um ausgewählte Kapitel der Kristallphysik handelt. Da der Verfasser es verstanden hat, auch die Ergebnisse der modernen Kristallphysik in seinem Buch unter Zugrundelegung der Kristallstrukturforschung in anregender Weise zu behandeln, wobei auch stets das Prinzip der experimentellen

Arbeitsmethoden erläutert wird, so wird sein Lehrbuch nicht nur dem reiferen Studierenden willkommen sein, sondern ebenso auch dem Mineralogen, Physiker oder Chemiker, der sich über die Fortschritte der modernen Kristallphysik kurz unterrichten will. In der deutschen wissenschaftlichen Literatur fehlt bisher leider noch eine kurze Zusammenfassung der modernen Kristallphysik. *E. Kordes.*

N. K. Adam, The Physics and Chemistry of Surfaces. 2. Edition. Oxford at the Clarendon Press 1938. 401 S. 62 Abb. im Text. 21 Tafeln. Ganzleinen 22 s. 6 d.

Gegenüber der 1930 erschienenen ersten Ausgabe ist die neue Auflage beträchtlich erweitert. Zwar ist ein nicht speziell zur Kapillarität gehöriges Kapitel über die Eigenschaften der Moleküle — mit Recht — weggelassen, dafür aber ein Abschnitt über die elektrischen Oberflächenphänomene neu aufgenommen worden. Im übrigen ist der Charakter des Buches der gleiche geblieben. Als Lehrbuch (text-book) betrachtet ist daran die Willkür der Gliederung sowie die ungleiche Bewertung der verschiedenen Kapitel zwar auszusetzen; abgesehen davon ist es aber ein inhaltreiches und wertvolles Werk.

Seine Stärke liegt in erster Linie in den vom Autor bevorzugten Kapiteln, die sich mit den Gebieten beschäftigen, auf denen er selbst als Forscher erfolgreich gearbeitet hat. Dies sind insbesondere die Abschnitte über: Oberflächenfilme; ferner über Kontaktwinkel von festen Körpern mit Flüssigkeiten, sowie über Meßmethoden der Oberflächenspannung. Die anderen tragen mehr den Charakter von gesammelten Literaturreferaten. Der Leser wird hier nicht immer den Ansichten des Verfassers folgen können, sondern auf die Originalliteratur zurückgreifen müssen.

Im Hinblick auf die große Zahl von Publikationen auf dem Gebiet der Oberflächenphysik und -chemie muß man dem Verfasser dankbar sein für die sorgfältige Sichtung und Zusammenstellung der einschlägigen Arbeiten. *Volmer.*

H. W. Thompson, A course in chemical spectroscopy. VII, 86 S. Oxford: Clarendon Press 1938. 6 s net.

Das kleine Buch ist als Einführung in ein Praktikum über chemische Spektroskopie gedacht. Die Aufgaben, deren Sinn durch ausführlichen Text verdeutlicht wird, sind gut ausgewählt und eignen sich vielleicht auch als Ergänzungsaufgaben des physikalisch-chemischen Praktikums an deutschen Hochschulen. Voraussetzung ist allerdings das Vorhandensein der notwendigen Spektralapparate.

K. F. Bonhoeffer.

Clark, C. H. Douglas, The Fine Strukture of Matter. Vol. II. Part I: *X*-Rays and the Structure of Matter. 15 s net. Part II: Molecular Polarization. 15 s net. Part III: The Quantum Theory and Line Spectra. 15 s net. London: Chapman and Hall. 1937/38.

Von dem „Comprehensive Treatise“ des Verfassers behandelt der vorliegende zweite Band den atomaren Aufbau der Materie. Er besteht aus drei Teilbänden, in denen die Ergebnisse der Röntgenspektroskopie, der dielektrischen Messungen und der Atomspektroskopie enthalten sind. Der Verfasser beabsichtigt, einen allgemeinen Überblick über die auf diesen Gebieten erzielten Ergebnisse zu geben. Beim Studium des vorliegenden Werkes wird man zwar den Fleiß bewundern,

mit dem der Verfasser die einzelnen Arbeiten gesammelt hat (es sind deren über 2000 zitiert), jedoch muß man nur allzuoft die ordnende Hand vermissen, die Wichtiges gegenüber Unwichtigem heraushebt und alte und überholte Meßergebnisse wegläßt. Dies macht sich insbesondere bei der Darstellung solcher Probleme bemerkbar, über die viel und von verschiedenen Seiten gearbeitet worden ist, wie z. B. der Struktur des H_2O-Moleküls. Es wäre wirklich durch kritische Sichtung der Originalarbeiten möglich gewesen, von den sieben für den Valenzwinkel angegebenen Werten (zwischen 90° und 134°) wenigstens einige auszuscheiden. Die angegebene Auswahl verwirrt nur den Leser, besonders da noch eine (längst veraltete) theoretische Berechnung ausführlich wiedergegeben wird, die einen Winkel von 64° liefert. Vielfach geschieht es auch, daß trotz der großen Zahl der zitierten älteren Arbeiten wichtige neuere unerwähnt bleiben. Es hat den Anschein, als seien die einzelnen Bände schon mehrere Jahre vor ihrem Erscheinen abgeschlossen worden, was ihren Wert sehr vermindert. Insbesondere gilt dies auch für die theoretischen Vorstellungen, die der Verfasser in seiner Darstellung benutzt.

Es ist sehr zu bedauern, daß ein derart großzügig geplantes Werk nicht vorbehaltlos empfohlen werden kann. *Th. Förster.*

C. Ungewitter, Verwertung des Wertlosen. Berlin: Wilhelm Limpert 1938. 304 S. Kart. 6.80 RM.

Aus dem Geleitwort des Beauftragten für den Vierjahresplan, Generalfeldmarschall Hermann Göring:

Die deutsche Chemie hat in den letzten Jahren schwierigste Aufgaben angepackt und mit zähem, rastlosem Eifer gemeistert. Das vorliegende Buch berichtet eindrucksvoll von solchen Erfolgen, die durch die Genialität der Erfinder und in Zusammenwirken bester Fachkräfte erzielt wurden.

J. Schülein, Die Bierhefe als Heil-, Nähr- und Futtermittel. 2. umgearbeitete und erweiterte Aufl. Dresden und Leipzig: Th. Steinkopff 1938. VIII, 262 S. 22 Abb. im Text. 10 Tabellen. Geh. 11.— RM., geb. 12.— RM.

Das Erscheinen der 2. Auflage dieses Buches beweist, daß es die Beachtung gefunden hat, die ihm bei Erscheinen der 1. Auflage in der Besprechung von A. Scheunert (Z. physik. Chem. (A) **176** (1936) 231), auf die hiermit verwiesen wird, gewünscht wurde. Das Buch ist durch Berücksichtigung der inzwischen erschienenen Arbeiten auf den heutigen Stand der Forschung gebracht worden.

Technische Hochschule Braunschweig. Werden — Aufgaben — Ziele. Zur Hochschulbundstagung vom 25. bis 28. November 1937. Herausgegeben vom N.S.D.-Dozentenbund der Technischen Hochschule Braunschweig. Bearbeitet von Dr.-Ing. B. Heinemann, Dr. phil. habil. W. Grundmann, Prof. Dr.-Ing. G. Pahlitzsch. 118 Seiten. Braunschweig: E. Appelhans u. Co. 1938.

Die vorzüglich ausgestattete Schrift enthält die wesentlichsten Vorträge auf der genannten Tagung und wirbt für das Studium der technischen Wissenschaften. Sie gibt einen Überblick über Einrichtung und Arbeitsweisen der Technischen Hochschule Braunschweig.

Eingegangene Bücher.

Absolutkolorimetrische Metallanalysen mit dem PULFRICH-Photometer. Herausgegeben von CARL ZEISS, Jena. 94 Seiten. (Jena: Kommissionsverlag G. Fischer 1938.) Geb. 4.50 RM.

BERG, R.: Die analytische Verwendung von O-Oxychinolin („Oxin") und seiner Derivate. 2. umgearbeitete und erweiterte Auflage von Das O-Oxychinolin („Oxin"). (Die chemische Analyse. Herausgegeben von W. BÖTTGER. XXXIV. Band.) XI und 114 Seiten mit 2 Abbildungen und 9 Tabellen. (Stuttgart: Ferdinand Enke 1938.) Geh. 11.— RM., geb. 12.40 RM.

BRANDENBERGER, E.: Angewandte Kristallstrukturlehre. Ein Hilfsbuch zur Bestimmung von Kristallstrukturen. VI und 208 Seiten mit 88 Abbildungen. (Berlin: Gebrüder Borntraeger 1938.) Geh. 12.— RM., geb. 13.50 RM.

Chemical Reactions Involving Solids. A General Discussion held by The Faraday Society. April 1938. S. 821 bis 1087. London: Gurney and Jackson. 12,6 s. net.

DAF.-Rohstoff-Dienst. Herausgegeben vom Arbeitswissenschaftlichen Institut der Deutschen Arbeitsfront. (Nur für den Dienstgebracuh der DAF. bestimmt.) Die Bedeutung der Elektrochemie in der Rohstoffwirtschaft. Heft 23. S. 605 bis 645. Anfang September 1938.

Der feste Körper. Vorträge an der Tagung der Physikalischen Gesellschaft in Zürich anläßlich der Feier ihres 50jährigen Bestehens. Mit einem Vorwort von R. SÄNGER. VII, 154 S. Mit 30 Figuren. Leipzig: S. Hirzel 1938. Kart. 7.— RM.

EISTERT, B.: Tautomerie und Mesomerie, Gleichgewicht und „Resonanz". (Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge. Herausgegeben von R. PUMMERER. Neue Folge. Heft 40.) 204 Seiten mit 2 Abbildungen. (Stuttgart: Ferdinand Enke 1938.) Geh. 14.— RM.

EUCKEN, A.: Lehrbuch der chemischen Physik. I. Band. Die korpuskularen Bausteine der Materie. 2. Aufl. XIX und 717 Seiten mit 233 Figuren. (Leipzig: Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H. 1938.) Geh. 38.— RM., geb. 40.— RM.

FERMI, E.: Moleküle und Kristalle. Deutsch von M. SCHÖN und K. BIRUS. VII und 234 Seiten mit 55 Abbildungen im Text. (Leipzig: Joh. Ambr. Barth 1938.) Geh. 18.50 RM., geb. 20.— RM.

Fortschritte des chemischen Apparatewesens. Herausgegeben von A. BRÄUER und J. REITSTÖTTER. Werkstoffe. Lief. 3 S. 129 bis 192. Lief. 4 S. 193 bis 256. (Leipzig: Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H. 1938.) Pro Lieferung geh. 28.— RM.

HOUWINK, R.: Elastizität, Plastizität und Struktur der Materie. Mit einem Kapitel über die Plastizität der Kristalle von W. G. BURGERS und einem Geleitwort von E. SEIDL. XVI und 367 Seiten mit 230 Abbildungen. (Dresden und Leipzig: Theodor Steinkopff 1938.) Geh. 33.— RM., geb. 35.— RM.

Jahrbuch des deutschen Chemiewerkers 1939. 255 Seiten. Berlin: Verlag der Deutschen Arbeitsfront G.m.b.H. Geb. 0.90 RM.

JELLINEK, K.: Kurzes Lehrbuch der physikalischen Chemie. Heft 1. XV und 314 Seiten mit 163 Figuren und 37 Tabellen. [Deventer (Niederlande): N.V. Uitgevers-Maatschappij AE. E. Kluwer 1938.] Geh. 8.50 hfl.

KUHN, W.: Physikalische Chemie. XI und 360 Seiten. (Leipzig: Quelle & Meyer 1938.) Geb. 8.— RM.

LANGENBECK, W.: Lehrbuch der organischen Chemie. XV und 537 Seiten mit 5 Abbildungen im Text. (Dresden und Leipzig: Theodor Steinkopff 1938.) Geb. 15.— RM.

Reaction Kinetics. A General Discussion. Reprinted fron the „Transactions of the Faraday Society". 268 P. London and Edinburgh: Gurney and Jackson. 12.6 s. net.

SCHEFFER, FRITZ: Agrikulturchemie. Teil b: Pflanzenernährung. (Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge. Herausgegeben von R. PUMMERER. Neue Folge. Heft 35.) 118 Seiten mit 11 Abbildungen und 40 Tabellen. (Stuttgart: Ferdinand Enke 1938.) Geh. 7.10 RM.

SEITH, W. und RUTHARDT, K.: Chemische Spektralanalyse. Eine Anleitung zur Erlernung und Ausführung von Spektralanalysen im chemischen Laboratorium (Anleitungen für die chemische Laboratoriumspraxis. Herausgegeben von E. ZINTL. Band I.) VII, 103 Seiten mit 60 Abbildungen im Text und einer Tafel. Berlin: Julius Springer 1938. Kart. 7.50 RM.

Sixteenth annual report of the safety in mines research board. Including a report of matters dealt with by the health advisory committee. 1937. 136 Seiten London: His Majesty's Stationery Office. 2 s. od. net.

SPEAKMAN, J. C.: Modern Atomic Theory. An Elementary Introduction. London: Edward Arnold and Co. 207 Seiten. Geb. 6.— s. net.

TOLMAN, R.: The principles of statistical mechanics. XIX und 661 Seiten. (Oxford: Clarendon Press 1938.) 40 s. net.

TREADWELL, W. D.: Tabellen und Vorschriften zur quantitativen Analyse. Gravimetrie, Elektroanalyse, Probierkunde der Edelmetalle und Gasanalyse. XII, 284 Seiten mit 126 Abbildungen im Text. Leipzig und Wien: Franz Deuticke 1938. Geb. 12.— RM.

WOLF, K. L. und TRIESCHMANN, H.-G.: Praktische Einführung in die physikalische Chemie. 2. Teil: Die chemische Reaktion. V und 172 Seiten. (Braunschweig: Friedr. Vieweg & Sohn 1938.) Geh. 7.— RM.

ZECHMEISTER, L. und v. CHOLNOKY, L.: Die chromatographische Adsorptionsmethode. 2. Aufl. XIII und 354 Seiten mit 74 Abbildungen. (Wien: Julius Springer 1938.) Geb. 19.80 RM.

Zeiß-Nachrichten. 2. Folge. Heft 7. September 1938. (Jena: Kommissionsverlag Gustav Fischer.) 75 Pfg. je Heft.

Für die Schriftleitung verantwortlich: Professor Dr. Max Bodenstein, Berlin NW 7, Bunsenstraße 1.
Für die Anzeigen verantwortlich: Kurt Schuster, Leipzig. — Anzeigenpreise laut Preisliste Nr. 2.
Verlag: Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig C 1, Sternwartenstraße 8.
Druck von Breitkopf & Härtel in Leipzig. D.-A. III. Vj. 38. 1200.